ELEKTRONISCHE EIGENSCHAFTEN UND PHASENÜBERGÄNGE IN GRAPHIT-EINLAGERUNGSVERBINDUNGEN UNTER HOHEM DRUCK

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Roland Sonnenschein
aus Solingen
Düsseldorf (1984)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0052

Sofortdruck-Center Blasaditsch GmbH & Co KG · Kitzenmarkt 28 · 8900 Augsburg · Tel. (0821) 518563

Elektronische Eigenschaften und Phasenübergänge in Graphit-Einlagerungsverbindungen unter hohem Druck

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Roland Sonnenschein

aus Solingen

Düsseldorf (1984)

1. Einleitung und Problemstellung 1

2. Überblick über strukturelle Eigenschaften

2.1 Intercalation und Stufenbildung 5

2.2 Struktur der untersuchten GEV * 12

2.3 Druckinduzierte Phasenübergänge 23

3. Theorie der elektronischen und optischen Eigenschaften

3.1 Optisches Verhalten von GEV 29

3.2 Dielektrische Eigenschaften von Akzeptor-GEV 33

3.3 Dielektrische Eigenschaften von Donator-GEV 47

3.4 Verknüpfung von Theorie und Experiment 63

4. Experimentelle Techniken und Probenpräparation

4.1 Erzeugung und Messung hoher statischer Drücke 65

4.2 Optische Spektroskopie unter hohem Druck 69

4.3 Darstellung der untersuchten GEV 72

5. GEV unter hohem Druck: Experimentelle Ergebnisse

5.1 Reflexions- und Raman-Messungen an der Br_2-GEV 79

5.2 Reflektivität der $SbCl_5$- und $FeCl_3$-GEV 85

5.3 Reflektivität der Alkali-GEV 88

5.4 Reflektivität von Graphit unter hohem Druck 96

6. Diskussion

6.1 Akzeptor-GEV unter Druck 101

6.2 Alkali-GEV unter Druck 123

7. Zusammenfassung 139

8. Anhang

A.1 Optische Eigenschaften von Festkörpern (Überblick) 144

A.2 Summenregel und dielektrische Funktion von Akzeptor-GEV . 150

A.3 Bemerkungen zur dielektrischen Funktion von Graphit 152

A.4 Abbildungseigenschaften des mikrooptischen Systems 155

A.5 Strukturvorschlag für die $SbCl_5$- und Br_2-GEV 162

9. Literaturverzeichnis 167

* GEV = Graphit-Einlagerungsverbindung(en)

1. Einleitung und Problemstellung

In der Graphitmodifikation des Kohlenstoffs ist der Abstand zweier C-Atome innerhalb einer Ebene mit 1.42 Å sehr viel kleiner als der Abstand zweier Ebenen mit 3.36 Å. Diese Anisotropie in den Bindungsverhältnissen ermöglicht es einer großen Zahl (>> 200) oxidierend oder reduzierend wirkender Materialien zwischen die C-Ebenen des Graphits einzudringen, wobei der Graphit-Wirtskristall senkrecht zu den C-Ebenen um bis zu 200 % aufgeweitet werden kann. Ein Charakteristikum der GEV ist die Ausbildung einer geordneten Abfolge von Graphit(C)-Schichten und Intercalat(I)-Schichten. Man spricht von einer Verbindung der Stufe n, wenn zwei I-Schichten immer genau n C-Schichten einschließen.

Mit einer solchen Einlagerungsreaktion ist immer ein Ladungsaustausch zwischen Graphit und Intercalat verbunden und dieser Ladungsaustausch ist die Ursache für das metallische Verhalten der Graphit-Einlagerungsverbindungen (GEV). In Abhängigkeit davon, ob der Ladungstransfer vom Intercalat zum Graphit oder umgekehrt verläuft, spricht man von Donator-GEV oder von Akzeptor-GEV. Die Alkalimetalle sind typische Vertreter für Donatoren und einige typische Vertreter für Akzeptoren sind das Antimonpentachlorid, das Eisen(III)-Chlorid und das Brom.

GEV sind bereits seit mehr als 100 Jahren bekannt. Das starke Interesse an diesen Substanzen begann aber erst mit dem Jahre 1975 einzusetzen. Ein Grund dafür lag in einer Veröffentli-

chung von Vogel (1975), in der mitgeteilt wurde, daß einige GEV eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen, die mit der des Kupfers vergleichbar ist. Die Aussicht auf ein "gutes" und billiges "synthetisches Metall" stimulierte daraufhin eine große Anzahl von Untersuchungen an GEV. Zu diesen praktischen Gesichtspunkten kommt aber noch ein fundamentales physikalisches Interesse. Als "quasi-zweidimensionale" Systeme können die GEV als Testsubstanz zur Erforschung der Physik in zwei Dimensionen benutzt werden. Phasenübergänge in den GEV sind dabei von besonderem Interesse.

Die elektronischen und strukturellen Eigenschaften von GEV sind teilweise noch unverstanden. Da die interatomaren Abstände und Wechselwirkungen (WW) an entscheidenden Stellen als Parameter in Modelle zu diesen Eigenschaften eingehen und weil sich diese Parameter mit dem Druck variieren lassen, sind Experimente an GEV unter Druck ideal zum Test von Modellen zu elektronischen oder strukturellen Eigenschaften. Eine weitere Motivation für Experimente an GEV unter Druck liegt darin, daß Druck ein wichtiger Parameter zur Erstellung von Phasendiagrammen und zum Studium von Phasenübergängen ist.

Von den bereits bekannten druckinduzierten Phasenübergängen in GEV sind die Stufenübergänge von besonderer Bedeutung: In der K-GEV der 2. Stufe findet z. B. bei ca. 5 kbar ein Phasenübergang statt, bei der sich die GEV vollständig in eine Verbindung der 3. Stufe umwandelt (Clark, Wada und Solin 1980). In der K-GEV der 1. Stufe läßt sich bei ca. 15 kbar ebenfalls ein Stufenübergang beobachten, bei dem die GEV

teilweise in eine Verbindung der 2. Stufe übergeht (Fuerst et al. 1983). Eine Erklärung dieser Stufenübergänge gelingt mit der Annahme, daß die Alkaliatome unter Druck näher zusammenrücken können. Die eigentliche Ursache für die Stufenübergänge liegt dann darin, daß die unter Druck frei werdenden Plätze zwischen den C-Ebenen nicht wieder besetzt werden können, da der GEV aufgrund der Versuchsführung von außen eine konstante Gesamtstöchiometrie aufgezwungen wurde. Neben solchen Strukturuntersuchungen sind auch Leitfähigkeitsmessungen an GEV unter Druck durchgeführt worden. Dabei beobachtete Widerstandsanomalien konnten teilweise mit den erwähnten Stufenübergängen in Zusammenhang gebracht werden; zu einem größeren Teil ist die Ursache der Anomalien aber noch unklar.

Detailierte Experimente zur elektronischen Struktur von GEV unter Druck liegen noch nicht vor. Aus diesem Grund sollte in dieser Arbeit erstmals eine systematische Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von GEV unter hohem Druck durchgeführt werden. Die Ziele dieser Arbeit waren dabei: (i) Test von Modellen zur elektronischen Struktur von GEV. (ii) Bestimmung von Betrag und Mechanismus des Ladungsübertrags in GEV. (iii) Identifikation druckinduzierter Phasenübergänge und Nachweis neuer, bisher unbekannter Phasen in GEV.

Bei den Akzeptor-GEV wurden die Br_2-, $SbCl_5$- und $FeCl_3$-GEV der 2. Stufe und bei den Donator-GEV die gesättigten Alkali-GEV (Li, Na, K, Rb, Cs) der 1. Stufe untersucht. Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen an GEV unter Druck sind die Experimente an Alkali-GEV dabei so geführt worden,

daß die GEV bei jedem Druck immer in ihren alkaligesättigten Gleichgewichtszustand übergehen konnte. Die experimentelle Methode war die optische Reflexionsspektroskopie (0.45 eV $\lesssim \hbar\omega \lesssim$ 4.5 eV) bis zu einem Druck von 70 kbar, wobei der Druck mit einer Diamantstempelanordnung erzeugt wurde. An der Br_2-GEV sind zusätzlich noch Ramanmessungen durchgeführt worden.

Diese Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut: Im zweiten Kapitel wird zunächst der Vorgang der Intercalation erklärt und die Struktur der untersuchten GEV beschrieben. Weiterhin wird ein Überblick über die bisher bekannten Experimente an GEV unter hohem Druck gegeben. Nach einer Beschreibung der optischen Eigenschaften von GEV geht das dritte Kapitel dann relativ ausführlich auf ein von Blinowski et al. (1980) entwickeltes Modell für die dielektrische Funktion (DF) von Akzeptor-GEV ein. Ebenso wird ein neu entwickeltes, semi-quantitatives Modell für die DF von Donator-GEV vorgestellt. Das vierte Kapitel beinhaltet Informationen zur experimentellen Vorgehensweise, wobei auch eine neue Methode zur Insitu-Intercalation bei Raumtemperatur unter hohem Druck beschrieben wird. Die experimentellen Ergebnisse der Reflexions- und Ramanspektroskopie an den GEV unter hohem Druck schildert das fünfte Kapitel. Die Analyse und Diskussion der Experimente erfolgt im sechsten Kapitel. Das siebte Kapitel gibt die Zusammenfassung. Im Anhang sind dann noch einige Details zur Theorie, zum Experiment und zur Struktur der $SbCl_5$- und Br_2-GEV aufgeführt.

2. Überblick über strukturellen Eigenschaften

Der erste Abschnitt dieses Kapitels beschreibt den Vorgang der Intercalation und den Mechanismus der Stufenbildung. Im zweiten Abschnitt wird der enge Zusammenhang zwischen der Struktur einer GEV und der der Ausgangsmaterialien (Graphit, Intercalat) aufgezeigt. Die Strukturen der in dieser Arbeit untersuchten GEV werden, soweit bekannt, beschrieben. Der dritte Abschnitt gibt eine Zusammenfassung der bereits bekannten druckinduzierten Phasenübergänge in GEV.

2.1 Intercalation und Stufenbildung

In der Graphitmodifikation des Kohlenstoffs sind die C-Atome sp^2 hybridisiert und jedes Atom ist kovalent mit drei in trigonal planarer Konfiguration angeordneten nächsten Nachbarn verbunden. In der zweidimensionalen (2D) hexagonalen Einheitszelle (EZ) befinden sich zwei nichtäquivalente Atome (C' und C''). Die C-Ebenen sind untereinander nur über schwache Van-Der-Waals-Kräfte gebunden. Der Abstand zweier C-Atome innerhalb einer Ebene ist mit 1.42 Å sehr viel kleiner als der Abstand von 3.36 Å zwischen zwei Ebenen. Die dreidimensionale (3D) Einheitszelle des hexagonalen Graphits umfaßt zwei C-Ebenen (A und B) und beinhaltet dementsprechend vier Atome (Abb. 2.1).

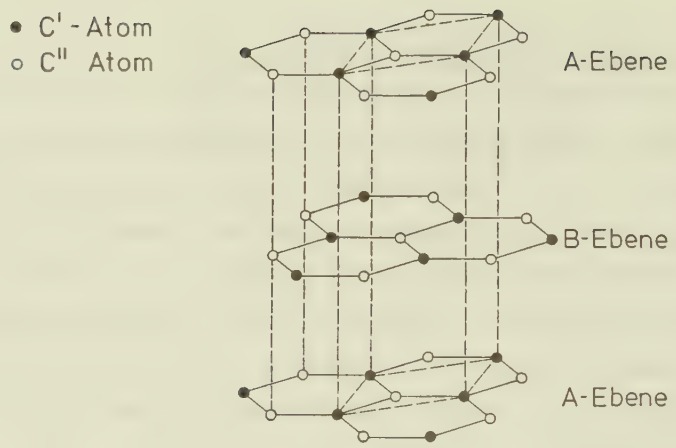


Abb. 2.1: Struktur des hexagonalen Graphits.

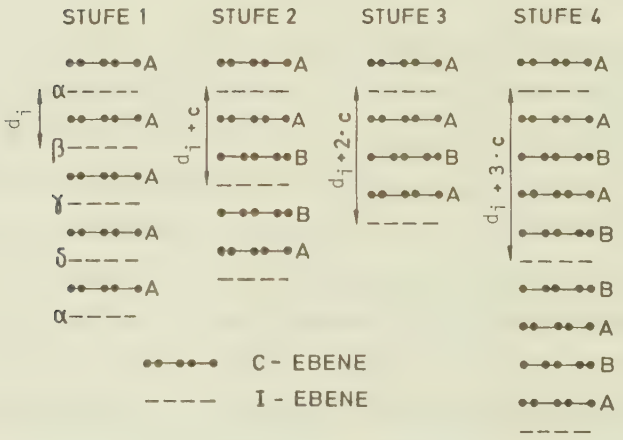


Abb. 2.2: Abfolge von Graphitebenen und Intercalatschichten in den K-GEV der Stufen 1 bis 4.

Die nur schwachen Bindungen zwischen den Graphitschichten ermöglichen es vielen oxidierend oder reduzierend wirkenden Stoffen, zwischen die Ebenen einzudringen und den Wirtskristall dabei senkrecht zu den Ebenen aufzuweiten. Die Struktur der C-Ebenen wird beibehalten, aber die C-C Abstände innerhalb einer Ebene weiten sich leicht auf (< 0.01 Å) (Nixon und Parry 1968). Eine Diskussion dieses Effekts findet man bei Strässler und Pietronero (1981).

Die Darstellung der GEV geschieht je nach einzulagernder Substanz über unterschiedliche Verfahren wie z. B. der Gasphasentransportreaktion oder der Intercalation aus einer Lösung (siehe z. B.: Herold 1979, Dresselhaus und Dresselhaus 1981). In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen lassen sich bei gegebenem Intercalat verschiedene thermodynamisch stabile Verbindungen mit unterschiedlicher Gesamtstöchiometrie C_xI herstellen. Strukturuntersuchungen zeigen, daß bei diesen Stöchiometrien eine periodische Abfolge von Graphit- und Intercalatschichten auftritt. Die Strukturen, die sich z. B. im Kalium-Graphit ergeben, sind in Abb. 2.2 dargestellt. Im $C_{36}K$ befinden sich zwischen zwei benachbarten Intercalatebenen immer drei Graphitebenen, im $C_{24}K$ immer zwei und im C_8K immer eine Graphitebene. Man nennt das $C_{36}K$ deshalb eine GEV der Stufe 3, das $C_{24}K$ eine der Stufe 2 und das C_8K eine der Stufe 1. Dieses Stufenphänomen ist typisch für viele GEV.

Neben der Stufenzahl ist die Ebenenstöchiometrie ein weiterer wichtiger Strukturparameter. Sie beschreibt die Dichte der Intercalatspezies innerhalb einer I-Schicht: In einer Verbin-

dung mit der Ebenenstöchiometrie $C_{t}..$ deckt jede Intercalatspezies aus der I-Schicht t Kohlenstoffatome aus der benachbarten C-Ebene ab.

Die Gesamtstöchiometrie einer GEV der Formel $C_{X}I$ setzt sich somit aus Ebenenstöchiometrie $C_{t}..$ und Stufenzahl s zusammen:

$$C_{X}I = C_{txs}I \qquad 2.1(1)$$

In der C_{8} K-GEV liegt eine $C_{8}..$ Ebenenstöchiometrie und im $C_{24}K$ eine $C_{12}..$ Ebenenstöchiometrie vor.

Experimentelle Untersuchungen zeigen, daß der Abstand I_{c} zweier benachbarter Intercalatebenen in einer Verbindung der Stufe s näherungsweise mit der Formel

$$I_{c} = d_{i} + (s-1)\, c \qquad 2.1(2)$$

berechnet werden kann (siehe Abb.2.2). In dieser Formel steht d_{i} für den von der Stufenzahl nahezu unabhängigen Abstand zweier C-Ebenen, die eine I-Ebene einschließen; c = 3.36 Å ist der Abstand zweier C-Ebenen im ursprünglichen Graphit.

Ein Modell zur Kinetik der Intercalation und zum Mechanismus der Stufenbildung wurde von Daumas und Herold (1969) vorgeschlagen und von Safran und Haman (1979, 1980) theoretisch begründet. Danach kann man sich den Prozeß der Intercalation folgendermaßen vorstellen: Von den Kanten des Graphitkristalls dringt das Intercalat statistisch zwischen alle Graphitebenen

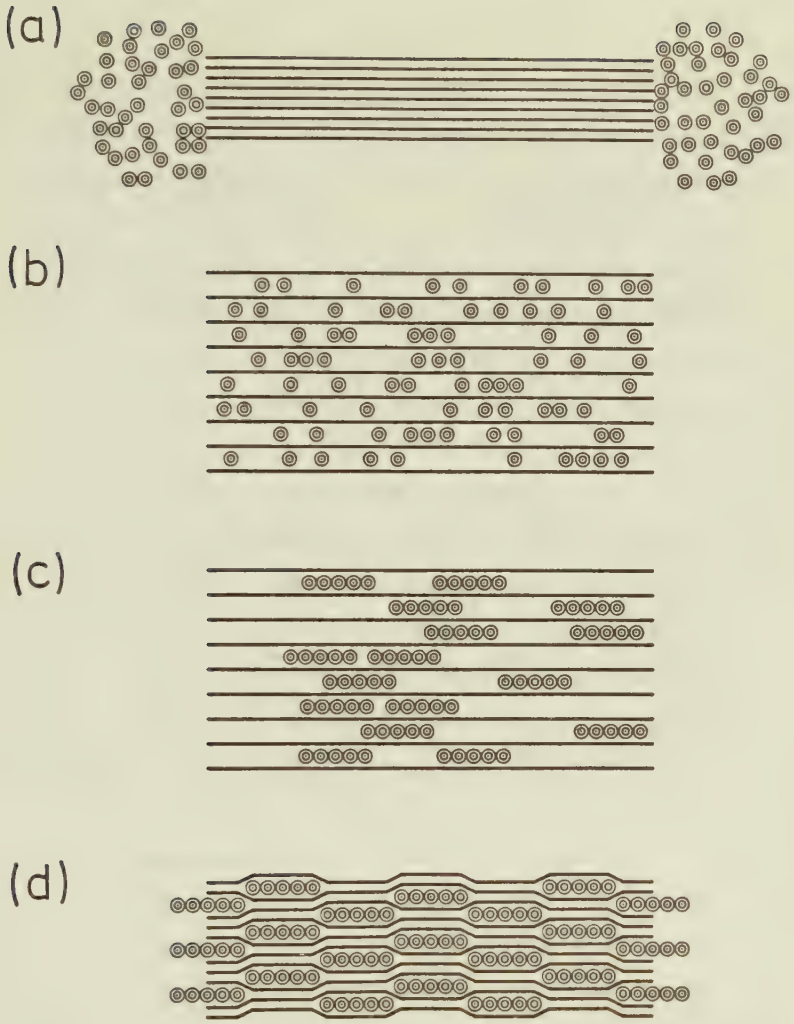


Abb. 2.3: Daumas-Herold Modell zur Stufenbildung (schematisch). Hier: Bildung einer GEV der Stufe 3. Erläuterungen siehe Text.

ein, so daß sich im Mittel zu jedem Zeitpunkt zwischen je zwei Graphitebenen immer die gleiche Menge Intercalats befindet. Das Intercalat kann dann innerhalb der Schichten diffundieren und zu Inseln kondensieren. Dort, wo sich nach der Kondensation kein Intercalat befindet, können sich die beiden C-Ebenen auf ihre "normale" Entfernung von 3.36 Å nähern. Die elastischen Energien, die mit den dabei auftretenden mechanischen Verzerrungen verbunden sind, werden dann minimal, wenn die Inseln einen möglichst großen Abstand voneinander einnehmen. Es entsteht so eine abstoßende Kraft zwischen den Inseln, welche die Ursache für die Stufenbildung ist: Nehmen die Inseln zwischen den Graphitschichten den 1/n-ten Teil der gesamten Fläche ein, und sind die Inseln innerhalb des Kristalls möglichst weit voneinander entfernt, so folgen in der Richtung senkrecht zu den C-Ebenen auf eine I-Schicht immer genau n C-Ebenen. In Abb. 2.3 ist die Bildung einer Verbindung der 3. Stufe schematisch verdeutlicht. Die Maßstäbe sind allerdings stark verzerrt: Elektronenbeugungsexperimente an der $SbCl_5$-GEV lassen darauf schließen, daß die Ausdehnung der Inseln in der Größenordnung von 1000 Å liegt (Timp et al. 1982); dieser Wert ist sehr viel größer als der Abstand I_c, der kleiner als 10 Å ist.

Bei der Ordnung der Intercalatspezies innerhalb einer Schicht können drei Fälle unterschieden werden:
(i) kommensurabel: Die Intercalatspezies bilden zwischen den C-Ebenen eine 2D-periodische Anordnung, und die 2D-Einheitszelle (EZ) der I-Schicht erzeugt eine epitaktische Überstruk-

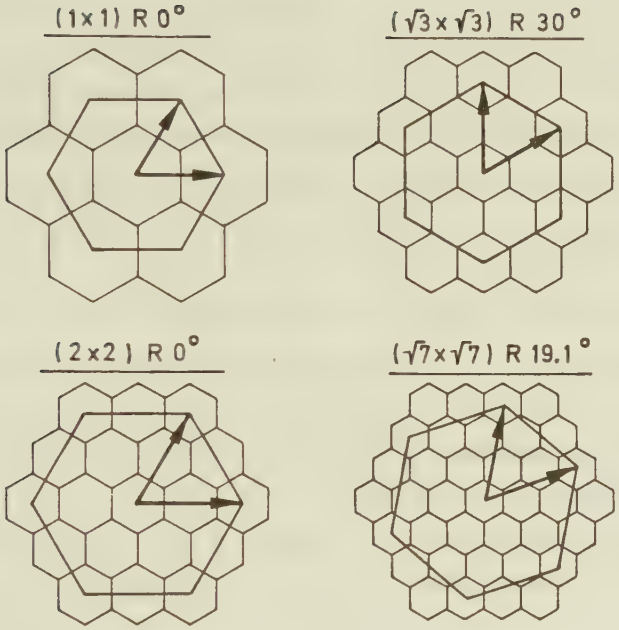


Abb. 2.4: Die 4 kleinsten hexagonal-kommensurablen Überstrukturen auf einer 2D-Graphitebene.

tur zu den benachbarten C-Ebenen. Dies bedeutet, daß sich die Einheitsvektoren (EV) der Intercalat-EZ aus den EV der 2D-Graphit EZ aufspannen lassen. Die vier kleinsten hexagonalen Übergitter zeigt Abb. 2.4. Die Bezeichnung (n x n)R α gibt dabei Gitterparameter und Orientierung der Überstruktur relativ zur Graphitebene an. Beinhaltet die Übergitter-EZ nur eine Intercalatspezies, so kann die Überstruktur auch durch die Ebenenstöchiometrie beschrieben werden. Dies ist für die Metall-GEV von Bedeutung.

(ii) inkommensurabel: Die Intercalatspezies sind zwischen den C-Ebenen zwar 2D-periodisch angeordnet, aber die EZ der I-Schicht ist nicht kommensurabel mit der Graphitunterlage.

(iii) diskommensurabel: Die Intercalatspezies sind zwischen den C-Ebenen 2D-ungeordnet.

Neben der Stufenzahl und der Intraebenenordnung der Intercalatspezies spielt für die Struktur der GEV auch noch die 3D-Anordnung von C-Schichten und I-Schichten untereinander eine Rolle. Im C_8K (siehe Abb. 2.2) gibt es z. B. vier verschiedene Intercalatebenen.

2.2. Struktur der untersuchten GEV

Bei den Akzeptor-GEV ist der Zusammenhang zwischen der Struktur innerhalb einer Einlagerungsschicht und der Struktur im Intercalat-Mutterkristall besonders eng. Ein Standardbei-

spiel dafür ist die $FeCl_3$-GEV. $FeCl_3$ kristallisiert in einer rhomboedrischen Schichtstruktur (Wykoff 1964). Jede $FeCl_3$-Schicht (Abb. 2.5) besteht ihrerseits wieder aus zwei Lagen von dichtest gepackten Cl-Atomen; die eine Lage von Fe-Atomen einschließen. Die Eisenatome sind zu einem offenen 2D hexagonalen Gitter angeordnet, wobei jedes Eisenatom oktaedrisch über kovalente Bindungen mit 6 Cl-Atomen gebunden ist. Die intercalierten $FeCl_3$-Schichten weisen die gleiche Struktur auf, wobei die hexagonale a-Achse um 30^o gegen die benachbarten Graphitebenen gedreht ist (Cowly u. Ibers 1956, Evans u. Thomas 1975). Die chemisch ermittelte Gesamtstöchiometrie einer $FeCl_3$-GEV der 1. Stufe (Metz u. Hohlwein 1975) ist in guter Übereinstimmung mit diesem Strukturmodell.

Das $FeCl_3$-Schichtgitter ist inkommensurabel zu den benachbarten C-Ebenen. Die Intercalatschichten und die Graphitebenen bilden untereinander jedoch jeweils ein 3D-Untergitter (Vangelisti u. Herold 1976): In einer Verbindung 2. Stufe findet sich z.B. eine AIABIBA... Stapelung, wobei I für eine Intercalatschicht und A,B für Graphitschichten steht.

Im $FeCl_3$-Graphit beträgt der Abstand d_i ungefähr 9.5 Å, wobei die beiden C-Schichten 3.36 Å in Anspruch nehmen. Für eine $FeCl_3$-Schicht verbleiben somit 6.1 Å. Im kristallinen $FeCl_3$ nimmt eine Schicht eine Höhe von 5.75 Å ein. Berücksichtigt man, daß diese Schichten im Kristall dichtest aufeinander gepackt sind, was in der GEV nicht möglich ist, so kann man den etwas größeren Abstand gut verstehen. Die Schichtdicke d_i in der $FeCl_3$-GEV der 2. Stufe (d_i= 9.45 Å) und 1.

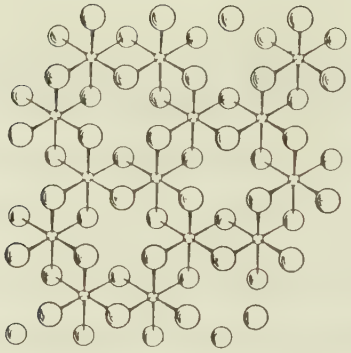


Abb. 2.5: Struktur einer $FeCl_3$-Lage, so wie sie in dem Eisenchlorid-Schichtkristall und in der GEV vorliegt. In der GEV sind die hexagonalen Einheitszellen von $FeCl_3$-Schicht und Graphitebene inkommensurabel und gegeneinander um 30^0 verdreht.

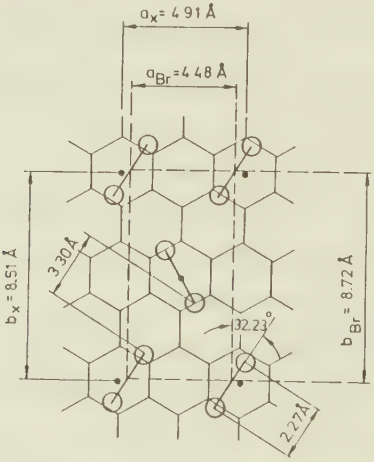


Abb. 2.6: Projektion einer Br_2-Schicht aus dem orthorhombischen Bromkristall auf eine 2D-Graphitenene (aus Dresselhaus und Dresselhaus 1981).

Stufe (di = 9.37 Å) ist etwas kleiner als die der 3. Stufe (di = 9.51 Å). Dieses Phänomen, daß die Intercalatschichtdicke der 1. Stufe von der der höheren Stufen etwas abweicht, ist von allgemeinerer Art und findet sich bei fast allen GEV. Die Richtung des Effekts kann jedoch unterschiedlich sein.

Über den Mechanismus des Ladungsübertrags vom Graphit zum $FeCl_3$ besteht noch Unklarheit: Millman und Kirczenow (1982) schlagen vor, daß einige Eisenatome in der $FeCl_3$-Schicht vom dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand übergehen. Wertheim et al. (1980) hingegen meinen, daß in der $FeCl_3$-Schicht vorhandene Metallionen-Leerstellen als Akzeptoren wirken.

Festes B r o m ist ein geschichteter Molekülkristall mit orthorhombischer EZ (Wykoff 1964). Die 2D-EZ einer kristallinen Br_2-Schicht (b_0 = 8.76 Å, c_0 = 4.55 Å) beinhaltet zwei Moleküle, die jeweils eine Fläche von 20 $Å^2$ einnehmen. Dieser Wert liegt schon sehr nahe bei dem Flächenbedarf von 8 C-Atomen, der 21 $Å^2$ beträgt. Ein Vergleich dieser beiden Flächen läßt die in der Br_2-GEV gefundene $C_{8x2}Br_2$ Stöchiometrie (Sasa et al. 1971) verständlich werden: Die gesättigte Br_2-GEV ist eine Verbindung der 2. Stufe mit der Gesamtstöchiometrie $C_8Br = C_{8x2}Br_2$.

Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimente (Eeles u. Turnbull 1965, Sasa et al. 1971, Evans u. Thomas 1975) zeigen, daß das Brom zwischen den Graphitebenen als flach liegendes Br_2-Molekül vorliegt, wobei die Anordnung bei Raumtemperatur kommensurabel zu den benachbarten Graphitebenen ist. Bezüglich der Struktur der Br_2-Schichten erscheint es unstrittig, daß

diese ähnlich der im kristallinen Brom ist. Projiziert man die 2D Br_2-Kristall-EZ auf eine Graphitebene (Abb. 2.6) so zeigt sich eine Ähnlichkeit mit der (2 x 2)RO° Überstruktur, welche 8 C-Atome beinhaltet. EXAFS-Experimente von Heald und Stern (1978) am Brom-Graphit ergaben, daß die Br_2-Moleküle quer über zwei Graphitwaben liegen. Dies bedeutet jedoch, daß die in Abb. 2.6 gezeigte Anordnung der Br_2-Moleküle wohl kaum die tatsächliche Struktur des C_8Br sein kann. Im Anhang A.5 ist ein Strukturvorschlag gegeben, der diese Mängel nicht aufweist.

Die nur schwachen Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Br_2-Molekülen machen die Ordnung der Moleküle im Br_2-Graphit stark temperaturabhängig: Mit ramanspektroskopischen Methoden konnten Erbil et al. (1982) für eine Verbindung 3. Stufe zeigen, daß bei T = 335 K ein Phasenübergang von der kommensurablen in eine inkommensurablen Struktur stattfindet und daß bei 345 K ein kontinuierlicher Übergang in eine diskommensurable Phase einsetzt, welcher bei ca. 380 K abgeschlossen ist. Mit Elektronenbeugungsexperimenten an Verbindungen der 3. Stufe (Chung et al. 1977) kann der Phasenübergang in die diskommensurable Struktur ebenfalls beobachtet werden.

Die Gesamtstöchiometrie der $SbCl_5$-GEV 2. Stufe beträgt $C_{12x2}SbCl_5$ (Melin u. Herold 1975). Im Gegensatz zu den bisherigen Beispielen zeigt der $SbCl_5$-Kristall keine Schichtstruktur. Außerdem behält das $SbCl_5$-Molekül während der Intercalation nicht seine Identität bei. Mößbauer-Untersuchungen (Boolchand et al. 1981) zeigen, daß das Antimon im

Graphit zumindest in zwei Wertigkeiten (Sb^{3+}, Sb^{5+}) auftritt. NMR-Experimente ergeben darüber hinaus, daß sowohl $SbCl_6^-$ als auch $SbCl_5$ Komplexe im Graphit vorliegen (Ebert et al. 1983). Diese Beobachtungen erhärten die Vorstellung, daß ein Teil der $SbCl_5$ Moleküle bei der Intercalation gemäß der Gleichung

$$3\ SbCl_5 + 2e \rightleftarrows 2\ SbCl_6^- + SbCl_3 \qquad 2.2(1)$$

zerfällt. Diese Reaktion kann den Mechanismus des Ladungsübertrags erklären, denn zur Dissoziation der $SbCl_5$ Moleküle müssen den Graphitebenen Elektronen entzogen werden.

Strukturuntersuchungen von Melin und Herold (1975) (s. a. Herold 1979) zeigten, daß die Cl-Atome im $SbCl_5$-Graphit zu einer kommensurablen ($\sqrt{7}x\sqrt{7}$) R19.1° Überstruktur mit 6 Cl-Atomen pro 2D-EZ angeordnet sind. In der Verbindung der 2. Stufe bilden die Graphitebenen ein 3D-Übergitter mit einer Schichtenfolge AIBAI... . Die Positionen der Antimonatome relativ zum Graphit sind unbekannt. Im Gegensatz zu der von Melin und Herold ermittelten hexagonalen Anordnung der Cl-Atome wird von Ebert et al. (1983) eine (ähnliche) orthorhombische Struktur vorgeschlagen. Röntgenbeugungsexperimente von Eklund et al. (1981) ergaben eine Ladungsdichteverteilung entlang der c-Achse, welche auf die in Abb. 2.7 gezeigten Lagen von $SbCl_6^-$ Ionen und $SbCl_3$ Molekülen zurückschließen lassen.

Bei einer ($\sqrt{7}X\sqrt{7}$) R19.1° Überstruktur würden die 6

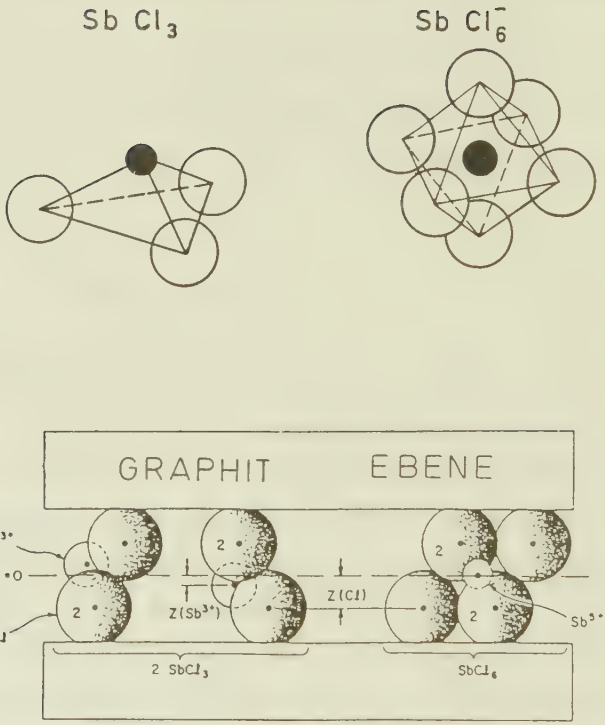


Abb. 2.7: Positionen der $SbCl_6^-$- Ionen und $SbCl_3$ Moleküle in der $SbCl_5$ GEV. Das $SbCl_6^-$- Ion grenzt mit seinen dreizähligen Flächen an die benachbarten C-Ebenen, und das pyramidiale $SbCl_3$ Molekül steht fast aufrecht dazwischen.

Cl-Atome zu 1.2 $SbCl_5$ Molekülen gehören. Da diese Überstruktur 14 C-Atome beinhaltet, ergäbe sich geometrisch die Ebenenstöchiometrie

$$C_{14}(SbCl_5)_{1.2} = C_{11.6}SbCl_5 \quad , \quad 2.2(2)$$

welche nahe bei der chemisch bestimmten Stöchiometrie liegt. Nimmt man an, daß die Cl-Atome innerhalb einer Schicht der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.1° Überstruktur dichtest gepackt sind, so läßt sich jedem von ihnen ein Radius von 1.88 Å zuordnen. Dieser Wert liegt nahe bei 1.86 Å, dem Mittel der im $SbCl_5$-Kristall auftretenden intermolekularen Cl-Berührungsradien (Wykoff 1964). Dies läßt die gefundene Überstruktur plausibel werden. Im Anhang A.5 ist ein Strukturvorschlag für die Anordnung der Intercalatspezies in der $SbCl_5$-GEV gemacht, welcher mit den oben zitierten Erkenntnissen konsistent ist.

Der Abstand d_i beträgt bei der $SbCl_5$-GEV 1. Stufe 9.42 Å und bei der 2. Stufe 9.36 Å. Diese Werte liegen nahe bei denen der $FeCl_3$-GEV. Dies ist dadurch erklärbar, daß innerhalb der Einlagerungsschichten in beiden Fällen eine Cl-Metall-Cl Schichtung vorliegt: Die Radien der Metallatome sind im Vergleich zu denen der Cl-Atome klein, weshalb die Intercalatschichtdicke im wesentlichen durch die Radien der Cl-Atome bestimmt wird.

Es sei noch erwähnt, daß in der $SbCl_5$-GEV 2. Stufe bei T = 100 K ein Phasenübergang von der kommensurablen zu einer diskommensurablen, amorph-festen Intercalatstruktur stattfin-

det (Timp et al. 1982). Wie auch beim Br_2-Graphit ist dieser Übergang wohl auf die nur lockeren Bindungen zwischen den Intercalatspezies zurückzuführen.

Bei allen bislang bekannten Metall-GEV der 1. Stufe ordnen sich die Metallatome bei Normalbedingungen zwischen den Graphitebenen entweder zu einer $(\sqrt{3}X\sqrt{3})$ $R30^o$ oder zu einer (2X2) RO^o Überstruktur. Da sich immer nur ein Atom in der 2D Überstruktur-EZ befindet, zeigt sich also nur eine C_{6}.. oder C_{8}.. Ebenenstöchiometrie. Natrium läßt sich bei Normalbedingungen nicht zu einer Verbindung 1. Stufe intercalieren.

In den Alkali-GEV der höheren Stufen weicht die Ebenenstöchiometrie von der der 1. Stufe ab. So besitzt z. B. die K-GEV der 2. Stufe die Gesamtstöchiometrie $C_{12x2}K$. Die Anordnung der Alkaliatome innerhalb der GEV der 2. Stufe ist noch Gegenstand der Forschung (siehe z. B.: Dresselhaus u. Dresselhaus 1981, Solin 1981, Caswel et al. 1980, Zabel et al. 1980, Kambe et al. 1980, Hwang 1983, Berker 1980, Clark et al. 1981, Naiki u. Yamada 1982, Horie et al. 1983).

Ein Vergleich des molaren Volumens einer Alkali-GEV der 1. Stufe mit der Summe der Volumina aus Graphit und Metall im freien Zustand zeigt, daß mit der Intercalation das Volumen des Gesamtsystems um ca. 25 % absinkt (Herold 1979, siehe auch Tabelle 6.1). Dies deutet auf eine zumindest teilweise Ionisation der Alkalimetalle in der GEV hin, da die Volumina der Ionen kleiner als die der metallischen Atome sind. Unter der Annahme, daß die Alkaliatome vollständig ionisiert sind und daß sich die Ionen in den Mulden der Graphitwaben befinden,

	Li	Na	K	Cs	Rb
GEV der 1. Stufe	C_6Li	./.	C_8K	C_8Rb	C_8Cs
I_c gemessen (Å)	3.71	4.50	5.35	5.65	5.94
I_c gerechnet (Å)	3.82	4.44	5.30	5.64	6.11
Ionischer Radius (Å)	0.60	0.95	1.33	1.48	1.69
Metallischer Radius (Å)	1.55	1.90	2.35	2.48	2.67

Tab. 2.1: Stöchiometrien und Intercalatschichtdicken der Alkali-GEV der 1. Stufe. Zusätzlich: Ionische und metallische Radien der Alkaliatome und Vergleich der berechneten Intercalatschichtdicken mit den gemessenen.

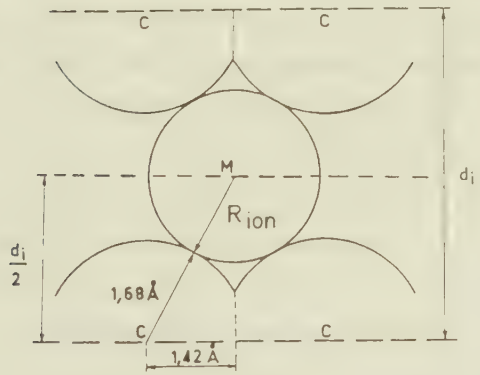


Abb. 2.8: Modell zur Berechnung der Intercalatschichtdicken aus den ionischen Metallradien (aus Herold 1979).

läßt sich ein einfaches Modell (Abb. 2.8) zur Erklärung der Intercalatschichtdicke d_i aufstellen (Setton 1964, Herold 1979). In diesem Modell ergibt sich d_i aus dem Van-der-Waals-Radius des Graphits (3.36/2 Å) und dem ionischen Radius des Alkali-Ions (R_{Ion}) gemäß der Formel

$$d_I = 2 \cdot \sqrt{(1.68\text{Å} + R_{Ion})^2 - b^2} \qquad 2.2(3)$$

wobei b = 1.42 Å der Abstand zweier C-Atome innerhalb einer Graphitebene ist. Tabelle 2.1 zeigt die mit dieser Formel berechneten d_i-Werte im Vergleich zu den gemessenen. Unter Berücksichtigung der Einfachheit des Modells ergibt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung: ein Indiz für den ionisierten Zustand der Alkaliatome.

Für die Abstände der Alkalispezies zu den benachbarten C-Ebenen scheinen also die ionischen Radien der Alkaliatome bestimmend zu sein. Im Gegensatz dazu sind für die Abstände der Alkaliatome innerhalb einer Intercalatschicht eher die metallischen Alkaliradien verantwortlich: Sollen die Alkaliatome zwischen den C-Ebenen zu hexagonal-kommensurablen Strukturen kondensieren, so müssen die Abstände zwischen ihnen größer sein als

2.46 Å für eine C_2.. Ebenenstöchiometrie,

4.26 Å für eine C_6.. Ebenenstöchiometrie und

4.92 Å für eine C_8.. Ebenenstöchiometrie.

Im Li-Metall beträgt der Abstand nächster Nachbarn bei Normalbedingungen 3.04 Å. Dieser Wert liegt deutlich unterhalb von

4.26 Å und deutlich oberhalb von 2.46 Å, so daß Li-Atome also in eine ($\sqrt{3}x\sqrt{3}$)R30° Überstruktur mit C_6.. Ebenenstöchiometrie hineinpassen sollten. Im metallischen K und Rb betragen die Abstände nächster Nachbarn 4.61 Å bzw. 4.94 Å. Das Rb paßt also optimal auf (2x2)R0° Überstruktur mit C_8.. Ebenenstöchiometrie. Auch die K-Atome können in dieser Struktur ordnen. Im metallischen Cs beträgt der Abstand nächster Nachbarn 5.34 Å. Dieser Wert ist etwas größer als der für eine C_8.. Ebenenstöchiometrie notwendige Abstand von 4.92 Å. Möglicherweise begünstigt die niedrige Koordination einen kleineren Abstand im Graphitgitter.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß in den Alkali-GEV der 1. Stufe eine Reihe von temperaturinduzierten Phasenübergängen bekannt sind (siehe z. B.: Dresselhaus u. Dresselhaus 1981, Solin 1982, Rossat-Mignot et al. 1982, Kambe et al. 1980, Ellenson et al. 1977, Clark et al. 1979, Chung et al. 1977). Bei diesen Übergängen lassen sich Veränderungen in den Stapelfolgen und in der Ordnung der Intercalatspezies beobachten.

2.3 Druckinduzierte Phasenübergänge

Druckinduzierte Veränderungen in der Ebenenstöchiometrie von GEV wurden zum ersten Mal von Cark, Wada und Solin (1980) am $C_{24}K$ mittels Röntgenbeugung nachgewiesen: Bei 3 kbar beob-

achteten sie einen einsetzenden Stufenübergang, der bei 7 kbar abgeschlossen war. Oberhalb dieses Drucks war das $C_{24}K$ eine Verbindung 3. Stufe und nicht, wie unter Normalbedingungen, eine 2. Stufe. Sie interpretierten diesen Phasenübergang gemäß der Formel

$$C_{12x2}K \rightarrow C_{8x3}K \qquad 2.3(1)$$

Dieser Stufenübergang läßt sich mit dem Intercalationsmodell von Daumas und Herold (1969) sehr gut verstehen: Innerhalb der 2. Stufe der GEV $C_{12x2}K$ nehmen die Intercalatinseln die Hälfte der Fläche zwischen zwei Graphitebenen ein. Unter Druck verringert sich der mittlere Abstand zweier K-Atome so, daß die C_8.. Ebenenstöchiometrie wie bei der Verbindung der 1. Stufe angenommen wird. Da bei diesen Experimenten dem System eine konstante Gesamtstöchiometrie vorgegeben ist, nehmen die K-Intercalatinseln deshalb nur noch 1/3 der Fläche zwischen zwei Graphitebenen ein. Wenn die so verkleinerten Inseln zur Minimierung der Verzerrungsenergie des Gesamtsystems dann Positionen maximalen Abstands voneinander einnehmen, so bedeutet dies im Daumas-Herold-Stufenmodell, daß eine Verbindung der 3. Stufe vorliegt. Druckinduzierte Stufenübergänge wurden auch beim C_{24} Rb und C_{24} Cs beobachtet (Wada 1981).

Ein druckinduzierter Phasenübergang an einer Alkali-GEV der 1. Stufe wurde erstmals von Fuerst et al. (1983) mittels Neutronenbeugung nachgewiesen. Bei ihren Messungen am C_8 K untersuchten diese Autoren über eine Analyse der (001)-Reflexe

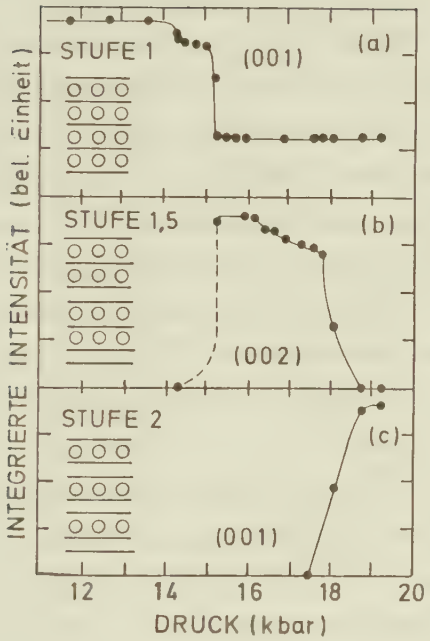


Abb. 2.9: Druckabhängigkeit der integralen Intensität der (001)-Neutronenbeugungsreflexe, welche im C_8K unter Druck eine Identitätsperiode messen, die zu Verbindungen der Stufen 1, 1.5 und 2 gehören (aus Fuerst et al. 1983).

die c-Achsen Identitätsperiode in der GEV als Funktion des Drucks (Abb. 2.9). Bis zu einem Druck von 14 kbar beobachteten sie nur eine Periode, die zu der Verbindung der 1. Stufe gehört. Bei 15 kbar sank die Intensität dieser Linie dann auf 35% ihres Ursprungswertes ab. Weitere Druckerhöhung beeinflußte diese Linie nicht mehr. Bei 15 kbar erschien ebenfalls eine neue Identitätsperiode, die einer Verbindung der Stufe 1.5 zuzuordnen war; bei einer solchen Stufenzahl sollten sich zwischen zwei Intercalatebenen abwechselnd jeweils eine oder zwei Graphitebenen befinden. Die Periode zu dieser gemischten Stufe verschwand bei 19 kbar wieder. Es erschien dafür aber ein anderer Reflex, der zu einer Verbindung der 2. Stufe gehörte.

Unter der Annahme einer druckinduzierten Verdichtung der Alkaliatome zwischen den Graphitebenen von einer C_{8}.. auf eine C_{6}.. Ebenenstöchiometrie lassen sich diese Messungen interpretieren: Der Übergang in die C_{6}.. Ebenenstöchiometrie scheint in zwei Schritte unterteilbar zu sein. Den ersten druckinduzierten Phasenübergang bei 15 kbar interpretieren Fuerst et al. gemäß der Formel

$$6\ C_{8x1}{}^{K} \rightarrow 4\ C_{6x1}{}^{K} + 2\ C_{8x1.5}{}^{K} \qquad 2.3(2)$$

Für den 2. Phasenübergang bei 19 kbar wird folgende Reaktionsgleichung vorgeschlagen:

$$4\ C_{6x1}{}^{K} + 2 \cdot C_{8x1.5}{}^{K} \rightarrow 4\ C_{6x1}{}^{K} + 2\ C_{6x2}{}^{K} \qquad 2.3(3)$$

Die Koexistenz verschiedener Stufen innerhalb eines Kristalls ist mit dem Daumas-Herold-Modell verständlich. Ein detailierteres thermodynamisches Modell zum Verständnis der Stufenübergänge wurde von Hawrylak und Subbaswamy (1983) entwickelt. Mit diesem Modell, welches insbesondere auch die Existenz gemischter Stufen erklärt, läßt sich für das Kalium-Graphit ein Phasendiagramm erstellen, das die oben geschilderten Stufenübergänge beschreiben kann (McWhan et al. 1983).

Weitere experimentelle Hinweise auf Phasenübergänge wurden über druckabhängige Widerstandsmessungen gefunden. Fuerst et al. (1981) haben Kalium-Verbindungen der Stufen 1 bis 5 untersucht. Dabei zeigte es sich, daß die bereits bekannten Stufenübergänge zu Widerstandsanomalien führen. Iye et al. (1982) haben die elektrische Leitfähigkeit von HNO_3-GEV der Stufen 3 und 4 und von $SbCl_5$-GEV der Stufe 2 bis zu Drücken von 8 kbar gemessen. Lediglich bei den HNO_3-Verbindungen wurde eine Widerstandsanomalie bei 5 kbar beobachtet. An der SbF_5-GEV der 1. Stufe läßt sich bei 12 kbar eine Anomalie messen; in der $FeCl_3$-GEV der 2. Stufe hingegen kann bis zu einem Druck von 15 kbar keine beobachtet werden (Sundqvist und Lundberg 1984). Die Ursachen für die bei den Akzeptor-GEV unter Druck gemessenen Widerstandsanomalien sind noch ungeklärt.

Die Kompressibilität der c-Achsen Identitätsperiode Ic im $C_{24}SbCl_5$ wurde bis zu einem Druck von 30 kbar von Okamoto (private Mitteilung) mittels Röntgenbeugung gemessen. Bei 15

kbar liefern diese Messungen eine Verhärtung im Kompressionsverhalten. Ein Stufenübergang ist mit dieser Anomalie nicht verbunden, da die "Kurve" stetig ist (Abb. 2.10).

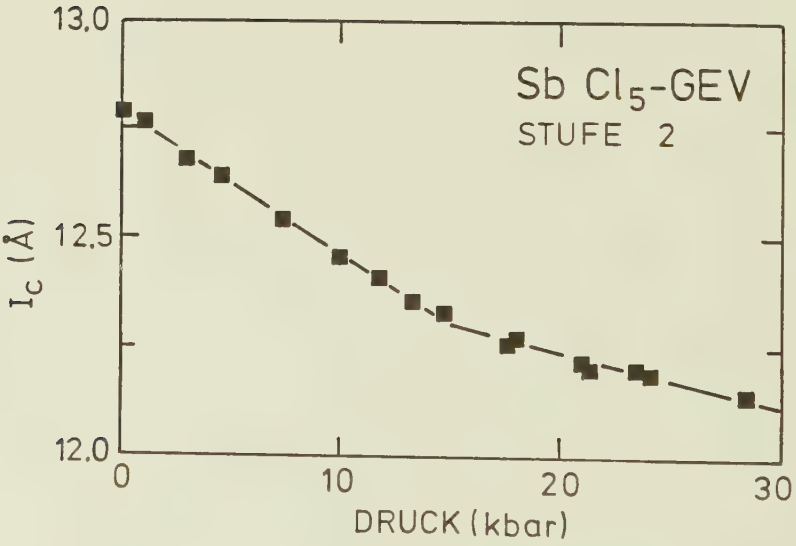


Abb. 2.10: Druckabhängigkeit der Identitätsperiode I_c in der $SbCl_5$-GEV der 2. Stufe (nach Okamoto).

3. Theorie der elektronischen und optischen Eigenschaften

Im ersten Abschnitt werden zunächst die optischen Eigenschaften von GEV bei Normalbedingungen vorgestellt. Davon ausgehend beschreibt der zweite Abschnitt ein von Blinowski et al. (1980) vorgeschlagenes quantitatives Modell für die dielektrischen Eigenschaften von Akzeptor-GEV der 1. und 2. Stufe. Die von diesen Autoren angegebene dielektrische Funktion (DF) wird modifiziert, so daß sie mit der Summenregel konsistent ist. Der dritte Abschnitt gibt zunächst einen Überblick über die elektronische Struktur der Alkali-GEV, wobei auch auf das Problem des Ladungsübertrags in diesen Verbindungen eingegangen wird. Ein in dieser Arbeit neu entwickeltes Modell für die DF von Donator-GEV wird daran anschließend vorgestellt und mit experimentellen Ergebnissen aus der Literatur verglichen.

3.1 Optisches Verhalten von GEV

Abb. 3.1 und Abb. 3.2 zeigen das Reflexionsvermögen verschiedener Alkali-GEV (Pfluger et al.1981, Pfluger et al. 1980, Guerard et al. 1977, Zanini et al. 1977) und Akzeptor-GEV (Hanlon et al. 1977, Eklund et al. 1981, Blinowski et al. 1980). Im Gegensatz zum Graphit besitzen die GEV ein metallisches Reflexionsverhalten mit einer ausgeprägten Reflexions-

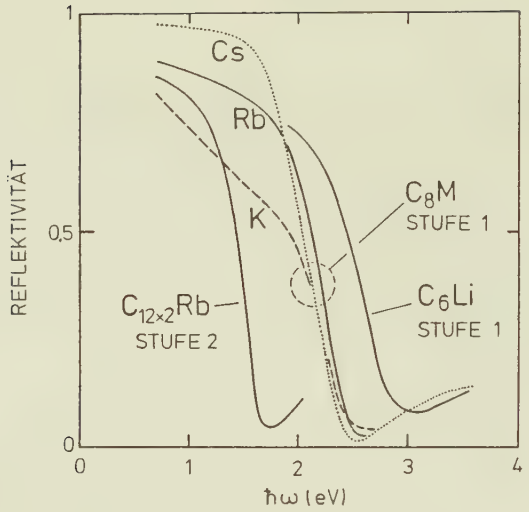


Abb. 3.1: Reflektivität verschiedener Alkali-GEV der 1. und 2. Stufe.

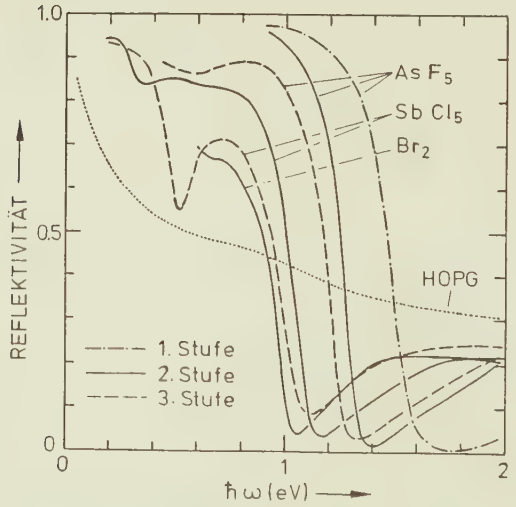


Abb. 3.2: Reflektivität verschiedener Akzeptor-GEV der 1. , 2. und 3. Stufe.

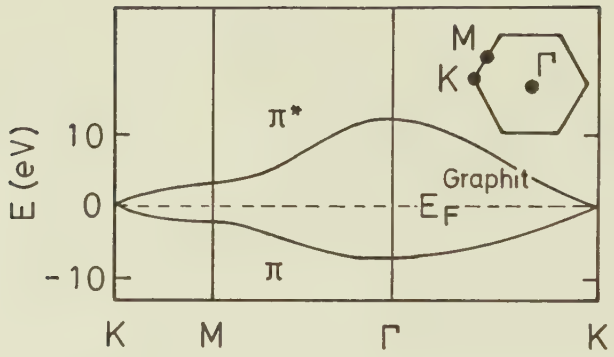
kante.

Im Falle der Alkali-GEV ist die Lage der Refelexionskante und die des daran anschließenden Reflexionsminimums im wesentlichen nur abhängig von der Stöchiometrie, wobei sich die Kante mit zunehmendem Intercalatgehalt zu höheren Energien verschiebt. Dies bedeutet, daß die energetische Lage der Reflexionskante bei den Alkali-GEV ein Indikator für die Gesamtstöchiometrie der Verbindung ist.

Im Vergleich zu den Alkali-GEV zeigen die Akzeptor-GEV eine noch schärfere Reflexionskante, die allerdings bei niedrigeren Energien im Bereich von 1 eV liegt. Die Verbindungen der höheren Stufen unterscheiden sich von denen der 1.Stufe durch zusätzliche Reflexionsminima. Alle Akzeptor-GEV der 2. Stufe zeigen z. B. ein niederenergetisches Reflexionsminimum bei 0.4 eV und einige noch zusätzlich eines bei 0.6 eV. Die $SbCl_5$-GEV der 3.Stufe besitzt ein Minimum bei 0.6 eV.

Das metallische Verhalten der GEV läßt sich mit einem Modell starrer 2D-Graphitbänder verstehen: Entsprechend den aus sp^2 Hybridorbitalen gebildeten σ-Bindungen gibt es in der Graphit-Bandstruktur bindende und antibindende σ-Bänder. Die aus den verbleibenden p_z-Orbitalen entstehenden Π-Bindungen sind im Vergleich zu den σ-Bindungen wesentlich schwächer, weshalb in der Bandstruktur σ- und Π-Bänder klar voneinander getrennt sind. Aus Symmetriegründen berühren sich Π und Π^*-Bänder am K-Punkt der 2D-Brillouinzone (BZ) und die Fermienergie verläuft exakt durch diesen Berührungspunkt (Abb. 3.3), weshalb im 2D-Graphit ein vollständig gefülltes Π-Band

a.)



b.)

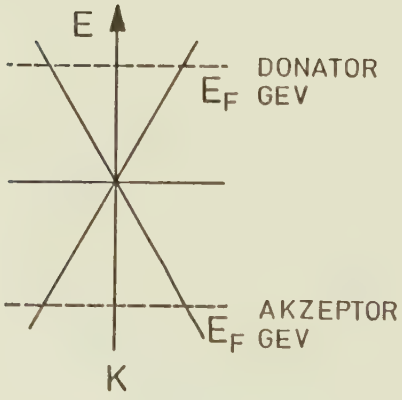


Abb. 3.3: (a) Bandstruktur einer 2D-Graphitebene. (b) Intercalation von Donatoren verschiebt die Fermienergie ins Π^*-Band und Intercalation von Akzeptoren ins Π-Band. Die in jedem Fall entstehenden freien Ladungsträger bewirken das metallische Verhalten der GEV.

und ein vollständig leeres Π^*-Band vorliegt. Intrabandübergänge gibt es deshalb in 2D-Graphit (bei T = 0 K) nicht, so daß das dielektrische Verhalten allein durch Interbandübergänge bestimmt ist. Mit der Intercalation werden nun Ladungen zwischen dem Graphit und dem Intercalat ausgetauscht. Bei den Donator-GEV verschiebt sich die Fermienergie zu höheren Energien ins Π^*-Band hinein und bei den Akzeptor-GEV zu niedrigeren Energien ins Π-Band. In beiden Fällen erzeugt der Ladungstransfer also ein nur teilweise gefülltes Band. Die an den nunmehr möglichen Intrabandübergängen beteiligten freien Ladungsträger (Donator-GEV: Elektronen, Akzeptor-GEV: Löcher) bewirken das metallische Verhalten der GEV. Die energetische Lage der Reflexionskante in den GEV bestimmt sich im wesentlichen aus der Dichte der freien Ladungsträger. Unter der Voraussetzung, daß der Ladungsübertrag pro Alkaliatom unabhängig von der Gesamtstöchiometrie und auch unabhängig vom speziellen Alkalimetall ist, können somit die relativen Lagen der Reflexionskanten in Abb. 3.1 erklärt werden.

3.2 Dielektrische Eigenschaften von Akzeptor-GEV

In Akzeptor-GEV der 1. oder 2. Stufe ist die elektrische Leitfähigkeit parallel zu den C-Ebenen um 5 bis 6 Größenordnungen höher als die senkrecht dazu (Fischer 1979). Für ein Modell der dielektrischen Eigenschaften bedeutet dies, daß

eine 2D Betrachtungsweise gerechtfertigt ist, bei der die elektronischen Zustände der Akzeptoren nicht weiter berücksichtigt werden müssen, da sie als lokalisiert anzusehen sind. Die Ordnung der Intercalatspezies zwischen den C-Ebenen scheint von untergeordneter Bedeutung zu sein, was auch theoretische Berechnungen bestätigen (Campanioli und Tosatti 1982). Weiterhin kann von einem Modell starrer Graphitbänder ausgegangen werden, da die Intercalation die Graphitebenen nahezu unverändert läßt, und weil die Zahl der pro C-Atom transferierten Elektronen mit typischerweise 0.05 eine nur sehr kleine Störung bedeutet. Da sich die optischen Eigenschaften eines Festkörpers hauptsächlich durch den Verlauf der Bänder in der Nähe des Ferminiveaus bestimmen, kann man sich in diesem Abschnitt zusätzlich noch auf eine Betrachtung der π-Bänder beschränken.

Unter diesen Voraussetzungen berechneten Blinowski et al. (1980) die dielektrischen Eigenschaften von Akzeptor-GEV der 1. und 2. Stufe in einer "tight-binding" Näherung. Die Überlegungen dieser Autoren sollen im folgenden skizziert werden, da sie die Grundlage für ein Verständnis der Experimente sind.

Die primitive Einheitszelle (EZ) einer 2D-Graphitebene beinhaltet zwei Atome (Abb. 3.4). Jedes Atom der Sorte 1 ist von drei Atomen der Sorte 2, die sich an den Stellen $\underline{\tau}_1$, $\underline{\tau}_2$ und $\underline{\tau}_3$ befinden, umgeben. Berücksichtigt man lediglich eine Resonanz-Wechselwirkung γ_0 zwischen nächstbenachbarten C-Atomen, so führt dies auf folgende Sekulardeterminante:

$$\mathrm{Det} \begin{vmatrix} -E & -\gamma_0 \cdot g(\underline{k}) \\ -\gamma_0 \cdot g^*(\underline{k}) & -E \end{vmatrix} = 0 \qquad 3.2(1)$$

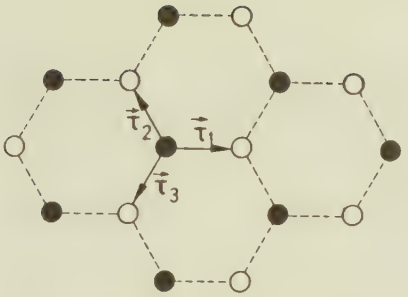


Abb. 3.4: Die hexagonale Einheitszelle einer 2D-Graphitebene beinhaltetet zwei Atome (o und •). Jedes Atom der Sorte • hat drei nächste Nachbarn an der Positionen τ_1, τ_2 und τ_3.

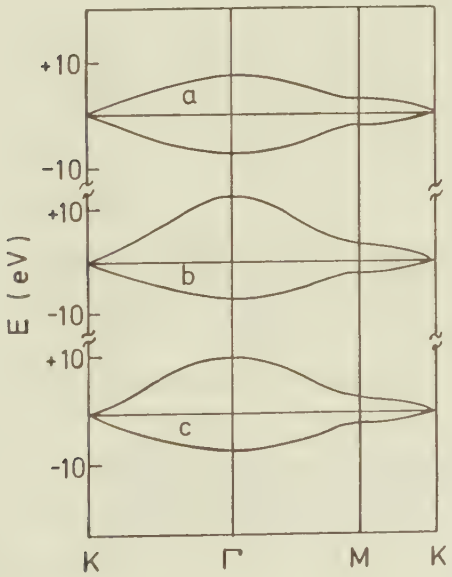


Abb. 3.5: Bandstruktur von 2D-Graphit. (a) Formel 3.2(3),(b) Tsukada et al. (1972) und (c) Painter und Ellis (1970).

Ein Atom der Sorte 1 hat mit jedem seiner nächsten Nachbarn die WW γ_0 multipliziert mit folgenden Phasenfaktoren:

$$\gamma_o \cdot g(\underline{k}) = \gamma_o \cdot (e^{i\underline{k}\underline{r}1} + e^{i\underline{k}\underline{r}2} + e^{i\underline{k}\underline{r}3}) \qquad 3.2(2)$$

Der Term $(\gamma_0 . g(\underline{k}))$ beschreibt die WW eines Atoms der Sorte 1 mit seinen drei Nachbarn der Sorte 2. Umgekehrt steht $(\gamma_0 \cdot g^*(k))$ für die WW eines Atoms der Sorte 2 mit seinen drei Nachbarn der Sorte 1. Am Γ-Punkt der BZ ist $g(\underline{k})=3$, am M-Punkt ist $g(\underline{k})=1$ und bei K und K' ist $g(\underline{k})=0$. Die Lösung der Sekulargleichung liefert für die Dispersion der beiden Π-Bänder die einfache Formel:

$$E_{c,v}(\underline{k}) = \pm \gamma_o \cdot |g(\underline{k})| \qquad 3.2(3)$$

Ein Vergleich dieser Dispersionsformel mit detailierteren Bandstrukturrechnungen (Painter u. Ellis 1970, Tsukada et al. 1972) zeigt, daß der einfache Ausdruck 3.2(3) den Verlauf der Π-Bänder recht gut beschreibt (Fig 3.5). Das Ergebnis, daß die Fermienergie durch den Berührungspunkt von Π- und Π^*-Band verläuft, ist unabhängig von den Vereinfachungen des Modells.

In der Nähe der Fermienergie, also am K-Punkt, zeigen die Bänder eine lineare Dispersion. Bezeichnet man mit b den Abstand zweier C-Atome innerhalb einer Ebene, so nimmt Formel 3.2(3) dort die besonders einfache Form

$$E_{c,v}(k) = \pm \frac{3}{2}\gamma_o bk \qquad 3.2(4)$$

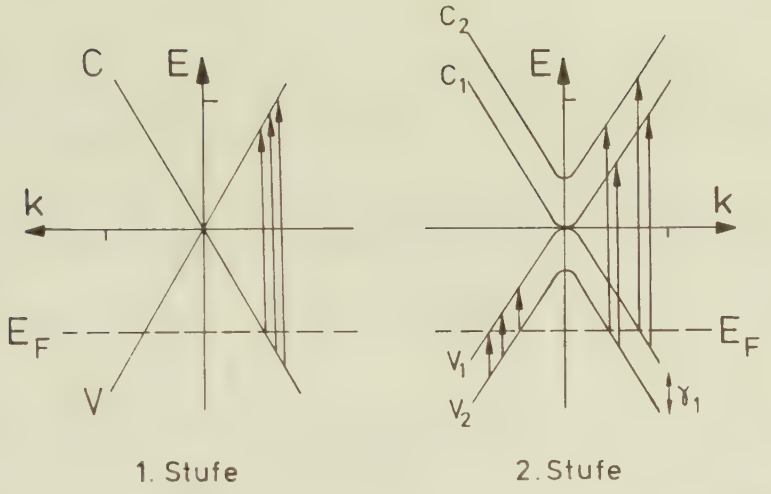


Abb. 3.6: Dispersion der Π-Bänder am K-Punkt und mögliche Interbandübergänge in Akzeptor-GEV der 1. und 2. Stufe.

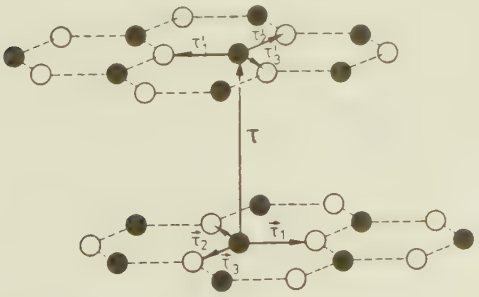


Abb. 3.7: Wechselwirkungen zwischen nächst benachbarten C-Atomen in einer GEV der 2. Stufe.

an, wobei k nun vom K-Punkt aus gemessen wird (Abb. 3.6). Die Lage der Fermienergie in einer Akzeptor-GEV der 1. Stufe mit der Stöchiometrie $C_{1x1}A$ und einem Ladungsübertrag von f Elektronen pro Akzeptor-Molekül ergibt sich mit 3.2(4) zu:

$$E_F = \gamma_o \cdot \sqrt{\frac{f}{l} \cdot \pi \cdot \sqrt{3}} \qquad 3.2(5)$$

Typische Werte des Ladungsübertrags pro C-Atom liegen bei $f/l < 0.05$. Die Fermienergie befindet sich damit in der Größenordnung von 1 eV und schneidet das Π^*-Band noch im linearen Bereich der Banddispersion.

Bei den GEV der 2. Stufe befinden sich zwei Graphitebenen zwischen benachbarten Intercalatschichten. In erster Näherung läßt sich dies durch eine Wechselwirkung (WW) γ_1 zwischen zwei nächst benachbarten C-Atomen auf aneinander grenzenden C-Ebenen berücksichtigen (Fig 3.7). In der "tight-binding" Näherung ergibt sich daraus eine Sekulardeterminate der Dimension 4X4:

$$\text{Det} \begin{vmatrix} -E & -\gamma_o \cdot g(\underline{k}) & \gamma_1 & 0 \\ -\gamma_o \cdot g^*(\underline{k}) & -E & 0 & 0 \\ \gamma_1 & 0 & -E & -\gamma_o \cdot g^*(\underline{k}) \\ 0 & 0 & -\gamma_o \cdot g(\underline{k}) & -E \end{vmatrix} = 0 \qquad 3.2(6)$$

Das Element (i,j) dieser Determinante steht wieder für die WW eines Atoms der Sorte i mit seinen Nachbarn der Sorte j. Ein Atom der Sorte 1 hat z. B. nur einen nächsten Nachbarn der

Sorte 3 auf der angrenzenden C-Ebene, mit dem es die WW γ_1 hat. In der Nähe des K-Punktes hat 3.2(6) folgende vier Lösungen:

$$-E_{V_1} = E_{C_1} = 1/2 \cdot \{\sqrt{\gamma_1^2 + 9\gamma_o^2 b^2 k^2} - \gamma_1\}$$
$$-E_{V_2} = E_{C_2} = 1/2 \{\sqrt{\gamma_1^2 + 9\gamma_o^2 b^2 k^2} + \gamma_1\} \qquad 3.2(7)$$

Diese sind ebenfalls in Abb. 3.6 dargestellt. Die WW γ_1 bewirkt eine Aufspaltung der Valenz- und Leitungsbänder um die Energie γ_1 und ein Abrunden der Bänder am K-Punkt. Die Lage der Fermienergie für eine Akzeptor-GEV der 2. Stufe mit der Stöchiometrie $C_{1x2}A$ und einem Ladungsübertrag von f Elektronen pro Akzeptor-Molekül ergibt sich mit 3.2(7) zu:

$$E_F = \gamma_o \cdot \sqrt{\frac{f}{21} \cdot \pi \cdot \sqrt{3}} \qquad 3.2(8)$$

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß auch bei Berücksichtigung von γ_1 immer noch ein 2D-Modell vorliegt, da eine Periodizität senkrecht zu den C-Ebenen nicht eingearbeitet ist.

Entsprechend Abb. 3.6 sind in Akzeptor-GEV der 1. Stufe nur Interbandübergänge mit Energien größer als $2 \cdot E_F$ möglich. In Akzeptor-GEV der 2. Stufe lassen sich hingegen drei verschiedene Typen von Interbandübergängen unterscheiden:
(i) Interbandübergänge von $v_2 \rightarrow v_1$ bei $\hbar\omega = \gamma_1$,

(ii) Interbandübergänge von $v_1 \rightarrow c_1$ und $v_2 \rightarrow c_2$, die bei $\hbar\omega = 2 \cdot E_F$ einsetzen,

(iii) Interbandübergänge von $v_1 \rightarrow c_2$ und $v_2 \rightarrow c_1$, die bei $\hbar\omega = 2 \cdot E_F \pm \gamma_1$ einsetzen.

Es wurde bereits erwähnt, daß im 2D-Graphit nur Interbandübergänge möglich sind. Für Energien bis zu ca. 1.5 eV finden diese in der Nähe des K-Punktes statt, wo die Bänder eine lineare Dispersion zeigen. Im Rahmen ihrer "tight-binding" Näherung konnten Blinowski et al. in diesem linearen Dispersionsbereich neben der kombinierten Zustandsdichte auch die Interbandübergangswahrscheinlichkeiten berechnen. Für den Imaginärteil der DF von 2D-Graphit ermittelten sie den folgenden analytischen Ausruck, der für Energien bis ca. 1.5 eV gilt.

$$\varepsilon_2^{\text{Graphit}}(\omega) = \frac{\pi e^2}{c \cdot \hbar\omega} \qquad 3.2(9)$$

In diese Formel geht der Abstand c zweier C-Ebenen ein. Dadurch wird berücksichtigt, daß $\varepsilon_2(\omega)$ proportional zur kombinierten Zustandsdichte ist: Vergrößert sich z. B. bei der Intercalation zu einer GEV der 1. Stufe der Abstand zweier C-Ebenen von c auf I_c, so muß in 3.2(9) c durch I_c erstzt werden, weil die kombinierte Zustandsdichte um den Faktor c/I_c kleiner wird. Es ist erwähnenswert, daß 3.2(9) nicht von der speziellen Wahl der Wellenfunktion abhängig ist, sondern alleine mit der Linearität der Dispersion am K-Punkt in Zusammenhang zu bringen ist. Dies wird im Anhang A.3 ge-

zeigt.

Ein Vergleich von 3.2(9) mit der experimentellen DF von Graphit (Taft und Phillip 1965) zeigt eine recht gute Übereinstimmung bis ca. 2 eV (Abb. 3.8). Die Abweichung bei höheren Energien beruht auf der dann einsetzenden Nichtlinearität der Bänder. Berücksichtigt man zur Berechnung der DF die gesamten π-Bänder, so findet man eine gute Übereinstimmung bis zu Energien von ca. 10 eV (Bassani u. Pastori-Parravicini 1967). Die Abweichungen oberhalb von 10 eV beruhen dann auf dem wachsenden Einfluß der nicht berücksichtigten σ-Bänder. Das Maximum in $\varepsilon_2(\omega)$ bei 4.5 eV spiegelt Interbandübergänge zwischen den am M-Punkt waagerecht verlaufenden π - und π^*-Bändern wider.

In Akzeptor-GEV der 1. Stufe sind Interbandübergänge erst ab Energien größer als 2 E_F möglich. Aus diesem Grund muß für $\hbar\omega < 2\,E_F$ der Imaginärteil des Interbandterms der DF dieser Verbindungen verschwinden. In einem Modell starrer Bänder und unter der Annahme, daß sich die Übergangswahrscheinlichkeiten mit dem Absinken von E_F bei der Intercalation nicht verändern – im Anhang A.3 wird gezeigt, daß diese beiden Voraussetzungen äquivalent sind – , erhält man

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{c}{I_c} \cdot \varepsilon_2^{\text{Graphit}}(\omega) \cdot f(\hbar\omega - 2E_F) + \omega_p^{\,2} \cdot \frac{\tau}{\omega(1+\omega^2\tau^2)} \qquad 3.2(10)$$

wobei $f(x)$ die Fermi-Dirac Verteilungsfunktion darstellt, welche für $T \to 0$ K in die Sprungfunktion $\Theta(x)$ übergeht ($\Theta(x<0) = 0$, $\Theta(x \geq 0) = 1$). Damit gelangt man im Rahmen der

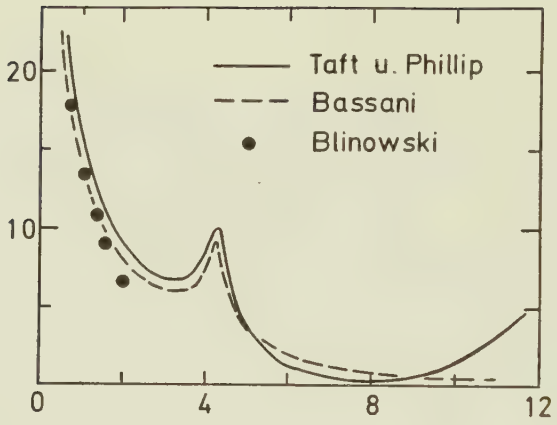


Abb. 3.8: Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Graphit. (——) Taft und Phillip 1965, (- - -) Bassani und Pastori-Paravicini 1967 und (• • •) Formel 3.2(9).

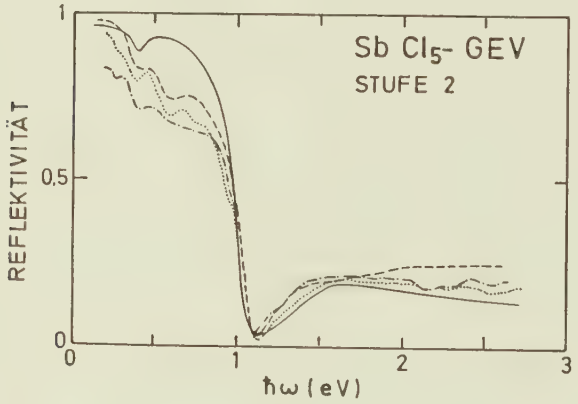


Abb. 3.9: Experimentelle Reflexionsspektren dreier verschiedener Proben der $SbCl_5$-GEV der 2. Stufe (gestrichelt) im Vergleich zu den Rechnungen von Blinowski et al. (aus Blinowski et al. 1980).

"tight-binding" Näherung zu dem folgenden analytischen Ausdruck für die DF von Akzeptor-GEV der 1. Stufe:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{c}{I_c}(\varepsilon_\infty - 1) + \frac{e^2}{2I_c\hbar\omega} \cdot \ln\left|\frac{(2E_F+\hbar\omega)^2 - 4k_B^2T^2}{(2E_F-\hbar\omega)^2 + 4k_B^2T^2}\right| - \frac{4e^2E_F}{I_c\hbar^2(\omega^2+1/\tau^2)}$$

3.2(11)

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\pi e^2}{I_c\hbar\omega}\left|1 + \frac{1}{\pi}\operatorname{arc\,ctg}\left(\frac{\hbar\omega+2E_F}{2k_BT}\right) - \frac{1}{\pi}\operatorname{arc\,ctg}\frac{\hbar\omega-2E_F}{2k_BT}\right| + \frac{4e^2E_F}{I_c\omega\tau\hbar^2(\omega^2+1/\tau^2)}$$

$\varepsilon_\infty = 4.4$ ist der im Bereich von ca. 1 eV ungefähr konstante Realteil der DF von reinem Graphit (siehe Abb. 3.13). Der zweite Faktor im Imaginärteil des Interbandterms geht im Grenzfall $T \to 0$ gegen $\delta(\hbar\omega - 2E_F)$ und ist für $T > 0$ eine gute Approximation der Fermi-Dirac Verteilungsfunktion, mit der sich allerdings auch der Realteil der DF analytisch darstellen läßt. Die Oszillatorstärke des Drudeanteils wurde berechnet, indem die freie Ladungsträgerdichte mit der Dichte der im Valenzband durch den Ladungstransfer produzierten Löcher identifiziert und die effektive optische Masse über die Krümmung der Bänder ermittelt wurde. Im Grenzfall $E_F \to 0$ und $I_c \to c$ geht 3.2(11) in 3.2(9) über.

Für Realteil und Imaginärteil der DF von Akzeptor-GEV der 2. Stufe berechneten Blinowski et al. die folgenden Ausdrücke:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2c(\varepsilon_\infty-1)}{I_c+c} + \frac{e^2}{(I_c+c)\hbar\omega}\left(1 - \frac{\gamma_1^2}{\hbar^2\omega^2}\right)F_1(2E_F) + \frac{e^2\gamma_1^2}{2(I_c+c)\hbar^3\omega^3}\left[F_1(2E_F-\gamma_1) + F_1(2E_F+\gamma_1)\right]$$

$$+ \frac{e^2\gamma_1^2}{(I_c+c)\hbar\omega E_F}\left(\frac{1}{\gamma_1-\hbar\omega} - \frac{1}{\gamma_1+\hbar\omega}\right) - \frac{8e^2E_F}{(I_c+c)\hbar^2(\omega^2+1/\tau^2)}\left(\frac{E_F^2 - \frac{\gamma_1^2}{2}}{E_F^2 - \frac{\gamma_1^2}{4}}\right)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\pi e^2}{(I_c+c)\hbar\omega}\left(1-\frac{\gamma_1^2}{\hbar^2\omega^2}\right) F_2(2E_F) + \frac{\gamma_1^2 e^2}{(I_c+c)\hbar^3\omega^3}\left[F_2(2E_F-\gamma_1) + F_2(2E_F+\gamma_1)\right]$$

$$+ \frac{e^2\gamma_1^2\pi}{(I_c+c)\hbar\omega E_F}\,\delta(\hbar\omega-\gamma_1) + \frac{8e^2E_F}{(I_c+c)\omega\tau\hbar^2(\omega^2+1/\tau^2)}\;\frac{\left(E_F^2-\frac{\gamma_1^2}{2}\right)}{\left(E_F^2-\frac{\gamma_1^2}{4}\right)} \qquad 3.2(12)$$

$$F_1(x) = \ln\left|\frac{(\hbar\omega+x)^2+4k_B^2T^2}{(\hbar\omega-x)^2+4k_B^2T^2}\right|$$

$$F_2(x) = 1 + \frac{1}{\pi}\,\text{arc ctg}\,\frac{\hbar\omega+x}{2k_BT} - \frac{1}{\pi}\cdot\text{arc ctg}\,\frac{\hbar\omega-x}{2k_BT}$$

Bei einer GEV der 2. Stufe erhöht sich die Schichtdicke pro C-Ebene von c auf $(I_c + c)/2$, so daß der Normierungsfaktor für die kombinierte Zustandsdichte im Vergleich zu Graphit nun $2.c/(I_c + c)$ beträgt. Setzt man in den Formeln 3.2(12) $\gamma_1 = 0$, vernachlässigt man also die WW zwischen den beiden C-Ebenen und ersetzt I_c durch $(I_c + c)/2$, so gehen - wie es auch sein muß - diese Formeln in 3.2(11) über.

Die Oszillatorstärke der mit $2.E_F$ einsetzenden Interbandübergänge (1. Summand des Imaginärteils) ist wesentlich stärker als die Oszillatorstärke der mit $2.E_F \pm \gamma_1$ einsetzenden Übergänge (2. Summand des Imaginärteils). Die mit γ_1 verbundene Verringerung in der Oszillatorstärke des Drudeterms (4. Summand des Imaginärteils) ist nur eine kleine Korrektur, da $\gamma_1 \ll 2\cdot E_F$. Die mit γ_1 verbundene Absorption ist im Blinowski-Modell somit der Hauptunterschied zwischen einer

Akzeptor-GEV der 1. und 2. Stufe. Abb. 3.9 zeigt Reflexionsspektren verschiedener $SbCl_5$-GEV der 2. Stufe im Vergleich zum theoretischen Reflexionsvermögen, so wie es mit 3.2(12) berechnet werden kann (aus Blinowski et al. 1980).

Im nächsten Abschnitt wird ein Modell für die DF von GEV der 1. Stufe entwickelt werden, welches ebenfalls von der Formel 3.2(10) ausgeht. Im Unterschied zu den Überlegungen von Blinowski et al. wird die Oszillatorstärke der Intrabandübergänge aber nicht über die Dichte und die effektive optische Masse der freien Ladungsträger sondern über die Summenregel bestimmt. Beide Vorgehensweisen liefern für die Akzeptor-GEV prinzipiell die gleiche DF. Der Unterschied besteht jedoch darin, daß die von Blinowski et al. angegebenen Formeln nicht berücksichtigen, daß sich mit dem Absinken des Ferminiveaus auch die Zahl der Elektronen im Π-Band verringert. Um dies zu berücksichtigen, müssen in den Intrabandtermen der DF aus 3.2(11) und 3.2(12) folgende Ersetzungen durchgeführt werden:

Akzeptor-GEV der 1. Stufe:

$$\frac{4e^2E_F}{I_c\hbar^2} \Longrightarrow \frac{4e^2E_F}{I_c\hbar^2}\left(1-\frac{\hbar^2}{m_e}\cdot\frac{E_F}{(\frac{3}{2}\gamma_o b)^2}\right) \qquad 3.2(13)$$

Akzeptor-GEV der 2. Stufe:

$$\frac{8e^2\,E_F}{(I_c+c)\hbar^2}\cdot\frac{E_F^2-\frac{\gamma_1^2}{2}}{E_F^2-\frac{\gamma_1^2}{4}} \Longrightarrow \qquad 3.2(14)$$

$$\frac{8e^2E_F}{(I_c+c)\hbar^2}\;\frac{E_F^2-\frac{\gamma_1^2}{2}}{E_F^2-\frac{\gamma_1^2}{4}}\;\left(1-\frac{\hbar^2}{m_e}\,\frac{E_F}{(\frac{3}{2}\gamma_o b)^2}\;\frac{E_F^2-\frac{\gamma_1^2}{4}}{E_F^2-\frac{\gamma_1^2}{2}}\right)$$

Eine detailliertere Begründung für diese Ersetzungen findet sich im Anhang A.2.

Um die so modifizierte DF realistisch zu gestalten, müssen die Singularitäten in den Termen aus 3.2(12) beseitigt werden, welche die γ_1-Absorption beschreiben: Die Berücksichtigung einer Halbwertsbreite Γ für diese Absorption läßt diese Terme in die entsprechenden Formeln für einen Lorentz-Oszillator übergehen. Es müssen folgende Ersetzungen vorgenommen werden:

$$\frac{e^2\gamma_1^2}{(I_c+c)\hbar\omega E_F}\left(\frac{1}{\gamma_1-\hbar\omega}-\frac{1}{\gamma_1+\hbar\omega}\right) \rightarrow \frac{2e^2\gamma_1^2}{(I_c+c)E_F}\cdot\frac{\gamma_1^2-(\hbar\omega)^2}{(\gamma_1^2-(\hbar\omega)^2)^2+\Gamma^2(\hbar\omega)^2}$$

$$\frac{e^2\gamma_1^2\pi}{(I_c+c)\hbar\omega E_F}\cdot\delta(\hbar\omega-\gamma_1) \rightarrow \frac{2e^2\gamma_1^2}{(I_c+c)E_F}\cdot\frac{\hbar\omega\cdot\Gamma}{(\gamma_1^2-(\hbar\omega)^2)^2+\Gamma^2(\hbar\omega)^2} \qquad 3.2(15)$$

Am Ende dieses Abschnitts sei noch erwähnt, daß die oben entwickelten Formeln zum Verlauf der Π-Bänder am K-Punkt mit denen des Slowenski-Weiss-McClure Modells (Slowenski und Weiss 1958, McClure 1957 u. 1960, siehe auch Spain 1973) für 3D-Graphit konsistent sind. Betrachtet man in diesem Modell nämlich auch nur die in diesem Abschnitt berücksichtigten Parameter (γ_0, γ_1), so liefert es die gleichen Dispersionsformeln.

3.3 Dielektrische Eigenschaften von Donator-GEV

Die im Blinowski-Modell gemachten Vereinfachungen zur Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften der Akzeptor-GEV sind auf die Donator-GEV nicht ohne weiteres übertragbar. Der Ladungsübertrag pro C-Atom ist im Falle der Donator-GEV wesentlich höher (siehe z. B. Fischer 1979), weshalb die Fermienergie über den linearen Bereich der Banddispersion hinaus zu höheren Energien verschoben ist. Damit ist selbst ein Modell starrer Bänder analytisch nicht mehr handhabbar. Die Anisotropie in der elektrischen Leitfähigkeit der Donator-Verbindungen ist geringer (Fischer 1979) als die der Akzeptor-Verbindungen und auch geringer als die des Graphits. Dies deutet auf eine weniger stark ausgeprägte 2D Lokalisierung der Ladungsträger in der Donator-GEV hin. Die Lage der Donatorniveaus relativ zur Fermienergie bedarf deshalb einer genaueren Untersuchung.

Die genaue Lage der Alkali s-Bänder relativ zur Fermienergie ist von eminenter Bedeutung für die elektronischen Eigenschaften der Alkali-GEV, da sie den Betrag der ausgetauschten Ladung bestimmt: Befindet sich das Minimum des Alkali s-Bandes oberhalb der Fermienergie, so ist es leer und es findet ein vollständiger Ladungsübertrag von 1 Elektron pro Donator-Atom statt. Schneidet das s-Band hingegen das Ferminiveau, so ist es nicht vollständig entleert und es liegt kein vollständiger Ladungstransfer vor. In der Li-GEV der 1. Stufe C_6Li ist ein vollständiger Ladungsübertrag unstrittig (Experimentell: Eberhard et al. 1980, Oelhafen et al. 1980, Cartier et al.

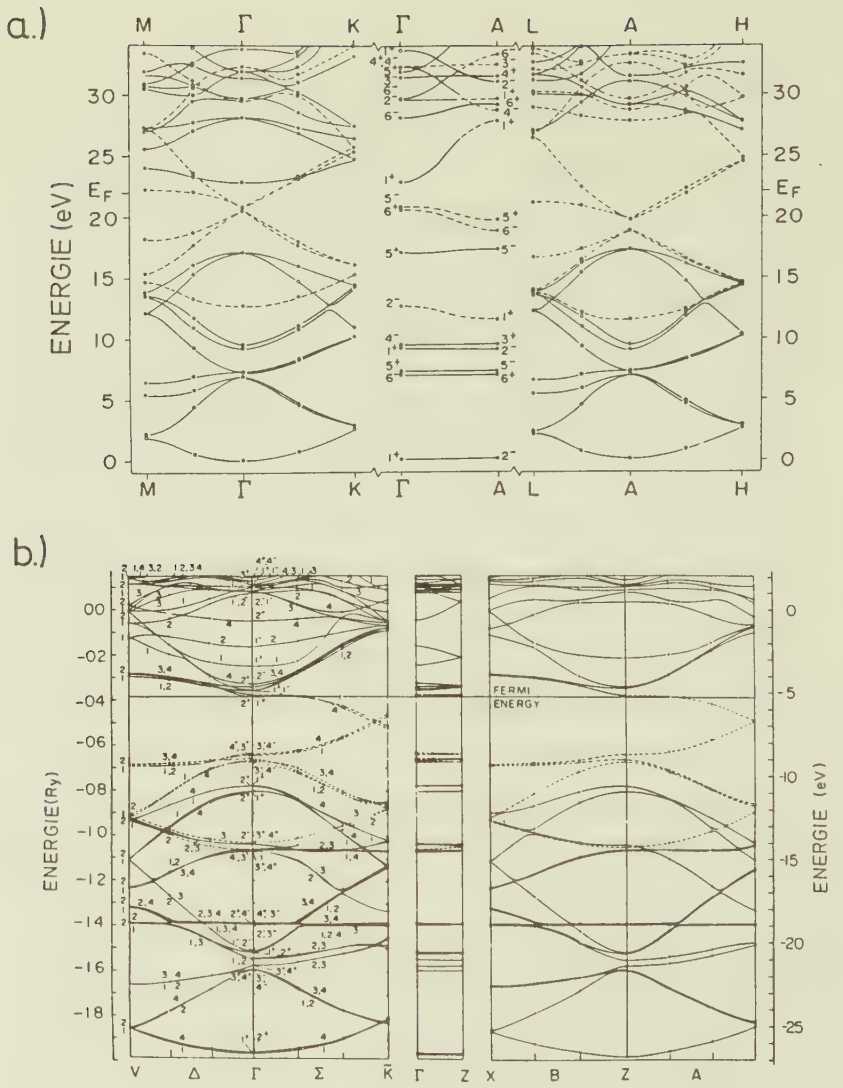


Abb. 3.10: Ab-initio Bandstrukturrechnungen für das C_6Li (a) von Holzwarth et al. (1983) und für das C_8K (b) von DiVincenco und Rabii (1982). Die Bänder mit Π-Symmetrie sind jeweils gestrichelt gezeichnet.

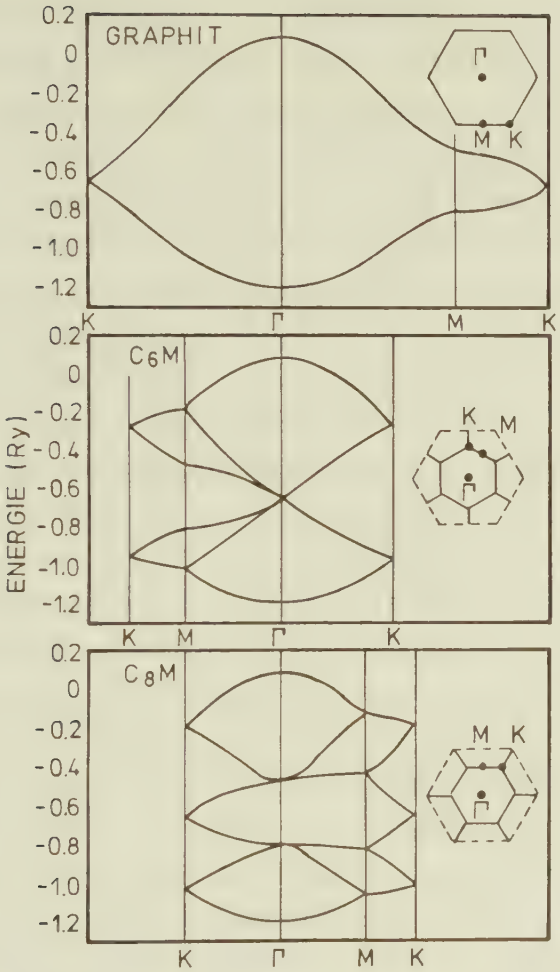


Abb. 3.11: Zonengefaltete zweidimensionale Graphit Π-Bänder. Erläuterungen siehe Text.

1980, Grunes et al. 1983; Bandstrukturrechnungen: Holzwarth et al. 1978, Samuelson u. Batra 1980, Holzwarth et al. 1983). Abb. 3.10 zeigt das Ergebnis einer selbstkonsistenten ab-initio Bandstrukturrechnung für das C_6Li von Holzwarth et al. (1983), welche in guter Übereinstimmung mit den Photoemissionsmessungen von Eberhard et al. (1980) ist. Um die C_6Li-Bandstruktur mit der des Graphits zu vergleichen, muß man die Graphitbänder in die BZ der C_6.. Überstruktur zurückfalten: Die Einheitszelle der C_6.. Struktur beinhaltet drei Graphitwaben. Dementsprechend beinhaltet die BZ einer 2D-Graphitebene drei C_6..-BZ: Der K-Punkt der Graphit-BZ fällt auf den Γ-Punkt der C_6..-BZ und der M-Punkt der Graphit-BZ fällt mit dem der C_6..-BZ aufeinander. Faltet man die aus der C_6..-BZ auslaufenden Graphit-Bänder in diese zurück, so ergibt sich die zonengefaltete C_6..-Bandstruktur. Ein Vergleich der ab-initio Rechnungen sowohl für das C_6Li als auch für das C_8K (Abb. 3.10) mit den zonengefalteten C_6..- bzw. C_8..-Bändern (Abb. 3.11) bestärkt ein Modell starrer Bänder auch für die Donator-GEV.

Der Hauptunterschied zwischen den zonengefalteten Graphitbändern und den Bandstrukturrechnungen für das C_6Li und das C_8K liegt in einem zusätzlichen Band (1+), welches beim C_6Li und beim C_8K am Γ-Punkt ca. 1.5 eV bzw. 1.8 eV oberhalb der Fermienergie liegt. Dieses Band hat den Charakter eines Bandes freier Elektronen und es zeigt im Vergleich zu den anderen Bändern eine sehr große c-Achsen Dispersion (z.B.: Γ-A). Aus diesem Grund wurde es einhellig als das Alkali s-Band ange-

sehen (Eberhard et al.), bis Posternak et al. (1983) darauf hinwiesen, daß es ebenfalls aus bis dahin nicht beachteten unbesetzten Graphitzuständen aufgebaut sein könnte, die zwischen den C-Ebenen lokalisiert sind. Das richtige Alkali-Band sollte dann bei höheren Energien zu suchen sein. Inverse Photoemissionsmessungen von Fauster et al. (1983) konnten die Vermutungen von Posternak et al. unterstützen: Im reinen Graphit wurde ein "neues" unbesetztes Band gefunden, dessen Energie unterhalb des Vakuumniveaus liegt und welches die Dispersion eines Bandes freier Elektronen zeigt. Weiterhin wurde beobachtet, daß die c-Achsen Dispersion des vermeintlichen Alkali-Bandes im C_6Li sehr ähnlich der des "neuen" Graphitbandes ist. Sollte also das "Alkali-Band" tatsächlich aus Graphitzuständen aufgebaut sein, so muß es auch in den ab-initio Bandstrukturrechnungen für das 3D-Graphit (Tatar und Rabii 1982) zu finden sein: In Abb. 3.12 ist tatsächlich ein Band vorhanden (1+), welches am Γ-Punkt ca. 7 eV oberhalb der Fermienergie liegt und das wegen seiner starken c-Achsen Dispersion mit den Interebenenzuständen in Zusammenhang gebracht werden kann. Falls dieses Band aus Interebenenzuständen aufgebaut ist, so ist es auch verständlich, wenn dessen energetische Lage empfindlich auf eine Intercalation von Alkaliatomen zwischen die C-Ebenen reagiert.

Im Gegensatz zum C_6Li ist bei den GEV mit den schweren Alkalimetallen die Frage nach dem Betrag des Ladungsübertrags noch kontrovers: Frühe Bandstrukturrechnungen für das C_8K (Inoshita et al. 1977, Ohno et al. 1979, Kamimura et al. 1980,

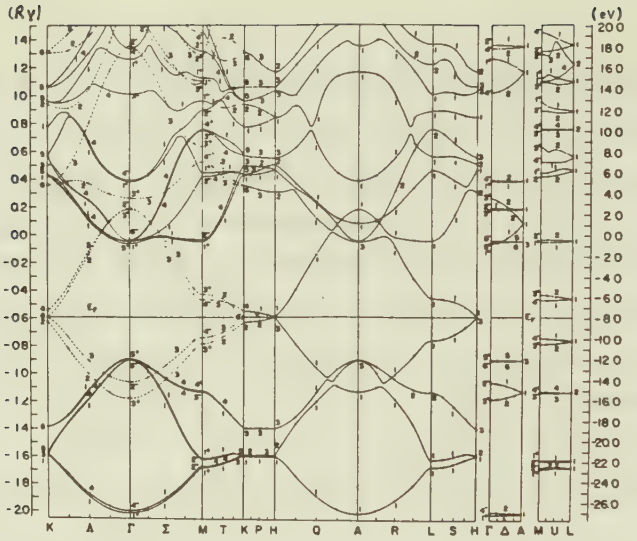


Abb. 3.12: Ab-initio Bandstrukturrechnung für dreidimensionales Graphit von Tatar und Rabii (1982).

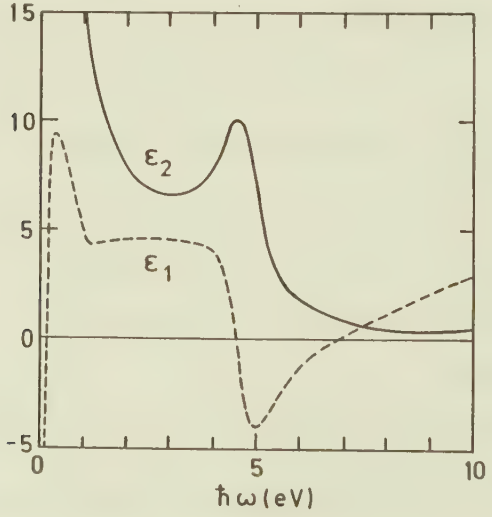


Abb. 3.13: Experimentelle dielektrische Funktion von Graphit (Taft und Phillip 1965).

Volpilhac et al. 1981) lokalisierten das Minimum des "Alkali-Bandes" unterhalb der Fermienergie, was einen nur teilweisen Ladungsübertrag bedeuten würde. Auch eine Anzahl von Experimenten (Oelhafen et al. 1980, Cartier et al. 1981) zeigten Hinweise auf einen nicht vollständigen Ladungsübertrag. Mit einer Kombination von XPS und EVS Messungen glauben Ritsko und Brucker (1982) hingegen nachweisen zu können, daß sich das "Alkali-Band" im C_8K ca. 2.2 eV oberhalb der Fermienergie befindet, was einen vollständigen Ladungsübertrag bedeuten würde. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den neueren ab-initio Bandstrukturrechnungen von DiVincenzo und Rabii (1982), die das Minimum des "Alkali-Bandes" am Γ-Punkt etwa 1.8 eV über der Fermienergie lokalisieren (Abb. 3.10). Die elektronischen Eigenschaften der C_8 Rb und C_8 Cs GEV der 1. Stufe sind mit denen des C_8 K nahezu identisch (Grunes u. Ritsko 1983). Die am C_8K gewonnenen Erkenntnisse sind deshalb direkt auf das C_8 Cs übertragbar.

Detaillierte Modelle zu den dielektrischen Eigenschaften der Alkali-GEV existieren bislang nicht. Die Interpretation optischer Reflexionsspektren geschah deshalb meist über eine Anpassung der experimentellen Daten an empirische Drude- und Lorentz-Oszillatoren (Guerard et al. 1977, Pfluger et al. 1981). Solche Anpassungsrechnungen sind jedoch oft unbefriedigend, da die aus ihnen gewonnenen Parameter oft nur schwer mit den elektronischen Strukturen in dem untersuchten Festkörper zu verknüpfen sind. Außerdem ist es in manchen Fällen zweifelhaft, ob Lorentz-Oszillatoren zur Beschreibung der Interband-

übergänge überhaupt sinnvoll sind. Ein Modell für die DF von Donator-GEV, welches analog dem von Blinowski et al. für die Akzeptor-Verbindungen ist, würde eine detailiertere Interpretation der Reflexionsspektren erlauben.

Ausgangspunkt für die im Folgenden zu entwickelnde DF von Donator-GEV der 1. Stufe ist ein Modell starrer Bänder, welches lediglich die Π-Zustände betrachtet und die Donatorniveaus unberücksichtigt läßt. Wie auch bei den Akzeptor-GEV führen diese Annahmen für den Imaginärteil der DF auf die Formel 3.2(10), welche an dieser Stelle der Vollständigkeit halber nochmals aufgeführt sei:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{c}{I_c} \cdot \varepsilon_2^{\text{Graphit}}(\omega) \cdot f(\hbar\omega - 2E_F) + \omega_p^2 \cdot \frac{\tau}{\omega(1+\omega^2\tau^2)} \qquad 3.3(1)$$

Bei vorgegebener Fermienergie und vorgegebenem I_c ist in 3.3(1) eigentlich nur noch ω_p zu bestimmen. Dies gelingt mit der Summenregel für den Imaginärteil der DF (Altarelli et al. 1972):

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_2(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{4\pi N^{GEV} e^2}{m_e} \qquad 3.3(2)$$

Dabei ist m_e die freie Elektronenmasse und N^{GEV} die 3D-Elektronendichte in der GEV. N^{GEV} setzt sich additiv aus der Elektronendichte im aufgeweiteten Graphit und aus der mit dem Ladungsübertrag zusätzlichen vorhandenen Elektronendichte N^{CT} zusammen:

$$N^{GEV} = \frac{c}{I_c} \cdot N^{\text{Graphit}} + N^{CT} \qquad 3.3(3)$$

Für Akzeptor-GEV ist $N^{CT} < 0$ und für Donator-GEV ist $N^{CT} > 0$. Für eine GEV C_1M bestimmt sich N^{CT} aus dem Ladungsübertrag f pro Alkaliatom zu

$$N^{CT} = \frac{4 \cdot f/1}{3 \cdot \sqrt{3}\, b^2\, I_c} \qquad 3.3(4)$$

wobei b = 1.42 Å der Abstand zweier C-Atome innerhalb einer Graphitebene ist. Setzt man 3.3(3) und 3.3(1) in die Summenregel 3.3(2) ein und berücksichtigt man die Identität

$$f(h\omega - 2E_F) = 1 - f(2E_F - h\omega) \qquad 3.3(5)$$

so ergibt sich

$$\frac{c}{I_c} \cdot \int_0^\infty \omega \varepsilon_2^{\text{Graphit}}(\omega)\, d\omega - \frac{c}{I_c} \int_0^\infty \omega\, \varepsilon_2^{\text{Graphit}}(\omega)\, f(2E_F - \hbar\omega)\, d\omega + \omega_p^2 \cdot \int_0^\infty \frac{\omega \cdot \tau}{\omega(1+\omega^2\tau^2)}\, d\omega = \frac{\pi}{2} \frac{c}{I_c} \frac{4\pi N^{\text{Graphit}} e^2}{m_e} + \frac{\pi}{2} \frac{4\pi N^{CT} e^2}{m_e} \qquad 3.3(6)$$

Die ersten Terme auf beiden Seiten dieser Gleichung sind gemäß der Summenregel für das reine Graphit gleich. Das Integral im dritten Summanden der linken Seite läßt sich direkt ausrechnen ($= \pi/2$). Das Integral im 2. Summanden muß nur bis zu Energien bis ca. $2.E_F$ berechnet werden, da für höhere Energien $f(2.E_F - \hbar\omega) \to 0$. Dies ist auf die Berücksichtigung von

3.3(5) zurückzuführen. Es ergibt sich folgende Bestimmungsgleichung für ω_p:

$$\omega_p^2 = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{c}{I_c} \cdot \int_0^\infty \omega \varepsilon_2^{\text{Graphit}}(\omega)\, f(2E_F - \hbar\omega)\, d\omega + \frac{4\pi N^{CT} e^2}{m_e} \qquad 3.3(7)$$

Diese Gleichung bedeutet, daß die Oszillatorstärke der durch das Absinken der Fermienergie nicht mehr möglichen Interbandübergänge in Oszillatorstärke für Intrabandübergänge umgesetzt wird; die zusätzliche Elektonendichte N^{CT} liefert noch einen weiteren Beitrag.

Bei vorgegebenem Ladungsübertrag und vorgegebener Stöchiometrie einer Donator-GEV der 1. Stufe ist somit mit den Formeln 3.3(1), 3.3(4) und 3.3(7) der Imaginärteil der DF für diese Verbindung berechenbar: Die DF des reinen Graphits (Abb. 3.13) ist bekannt (Taft u. Phillip 1965, Phillip 1977), so daß das Integral in Formel 3.3(7) leicht berechnet werden kann. Da von einem Modell starrer Bänder ausgegangen wurde, läßt sich die Lage der Fermienergie bei vorgegebenem Ladungsübertrag f/l über die Zustandsdichte im Graphit (Tatar u. Rabii 1982) bestimmen (Abb. 3.14). Eine Kramers-Kronig-Transformation (KKT) von Formel 3.3(1) liefert den Realteil der DF. Die KKT des Drude-Anteils läßt sich dabei direkt durchführen. Berücksichtigt man wieder die Identität 3.3(5), so ergibt sich für den Realteil der DF von Donator-GEV der 1. Stufe:

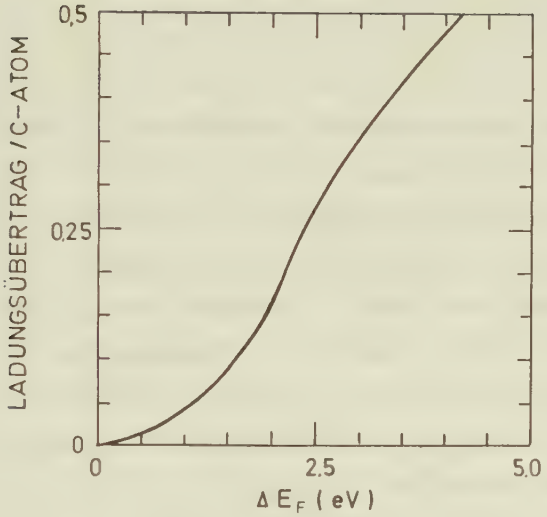


Abb. 3.14: Verschiebung der Fermienergie in Donator-GEV als Funktion des Ladungsübertrages pro C-Atom. Berechnet aus der Zustandsdichte von Tatar und Rabii (1982). Bei vollständigem Ladungsübertrag und bei Berücksichtigung des Energieskalenfaktors (Erläuterung siehe Text) ergibt sich E_F zu 1.70 eV für eine C_8M, 1.95 eV für C_6M und 2.28 eV für C_4M Struktur.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{c}{I_c}\cdot\varepsilon_\infty + \frac{c}{I_c}(\varepsilon_1^{\text{Graphit}}(\omega)-1) - \omega_p^2\,\frac{\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \qquad 3.3(8)$$

$$-\frac{c}{I_c}\cdot\frac{2}{\pi}\cdot\int_0^\infty \frac{\omega'\varepsilon_2(\omega')f(2E_F-\hbar\omega')}{\omega'^2-\omega^2}\,d\omega'$$

Der Anteil der Interbandübergänge am Realteil der DF ist gleich dem im reinen Graphit minus der Beiträge von den nicht mehr vorhandenen Interbandübergängen.

Zur Berechnung der DF von GEV der 1. Stufe über 3.3(7) und 3.3(8) sind noch zwei Effekte zu berücksichtigen:

(i) Mit der Intercalation der Alkaliatome werden in der GEV gegenüber dem Graphit zusätzliche Interbandübergänge möglich, deren Energien jedoch oberhalb von 5 eV liegen. Dies zeigt sich sowohl in den noch zu behandelnden Elektronenenergie-Verlustspektroskopie-(EVS) Messungen von Ritsko (1982) als auch in den Bandstrukturrechnungen (s. Abb. 3.10), bei denen sich ja ergab, daß das Band der Interebenenzustände mit der Intercalation zu kleineren Energien verschoben wird. In einer DF können diese zusätzlichen Übergänge in einer ersten Näherung ganz pauschal über ein reeles ε_∞ berücksichtigt werden. Ein weiterer Beitrag zu ε_∞ ergibt sich aus der Polarisierbarkeit der Akali-Ionen in der GEV. Ein Vergleich der oben entwickelten Theorie mit optischen Experimenten (s. Abschnitt 3.1) legt ein ε_∞=1.6 nahe. Dieser Wert ist auch konsistent mit dem der EVS-Messungen von Ritsko (1982) am C_8K. Bei allen in dieser Arbeit gezeigten Kurven wurde deshalb von einem ε_∞=1.6 ausgegangen.

(ii) Aus den Bandstrukturrechnungen und aus den EVS-Messungen ist bekannt, daß sich die Aufspaltung der Π-Bänder am M-Punkt der Graphit-BZ mit der Intercalation um etwa 5 % verringert. Dieser Effekt ist leicht zu verstehen: Mit der Intercalation

werden durch den Ladungsübertrag antibindende Zustände besetzt, weshalb die Bindungen und die WW zwischen C-Atomen innerhalb einer C-Ebene etwas geschwächt werden. Aus Formel 3.2(3) läßt sich sofort ablesen, daß dies auch einen entsprechenden Einfluß auf die Aufspaltung der Π -Bänder am M-Punkt haben muß. Dieser Effekt läßt sich in den Formeln 3.3(7) und 3.3(8) dadurch berücksichtigen, daß man die Energieskala für die DF und die Zustandsdichte des Graphits um den Faktor 0.95 staucht. Diese Korrektur wurde bei allen Kurven dieser Arbeit berücksichtigt. In Anhang A.2 ist gezeigt, daß man damit auch die Veränderungen in den Interband -Übergangswahrscheinlichkeiten mitgenommen hat, welche mit der Besetzung der antibindenden Zustände in Zusammenhang zu bringen sind.

Unter der Annahme eines vollständigen Ladungstransfers und bei Berücksichtigung des Energieskalenfaktors (0.95) läßt sich mittels Abb. 3.14 für das C_8 K die Fermienergie zu E_F = 1.70 eV bestimmen. Setzt man weiterhin ein ε_∞ = 1.6 an, so ergibt sich mit den Formeln 3.3(7) und 3.3(8) die in Abb. 3.15 gezeigte DF. Ein Vergleich der theoretischen DF mit der über EVS-Messungen ermittelten experimentellen DF ergibt eine bemerkenswerte Übereinstimmung. Insbesondere wird der Nulldurchgang von ε_1 bei 2.3 eV und die absolute Höhe von ε_2 bei 4.3 eV gut wiedergegeben. Der leichte Unterschied in den Peakpositionen von ε_2 könnte darin begründet sein, daß die Messungen bei einem Wellenvektor k = 0.1 $Å^{-1}$ aufgenommen wurden, wohingegen die DF von Taft und Phillip über optische Messungen (d. h. k = 0) bestimmt wurde.

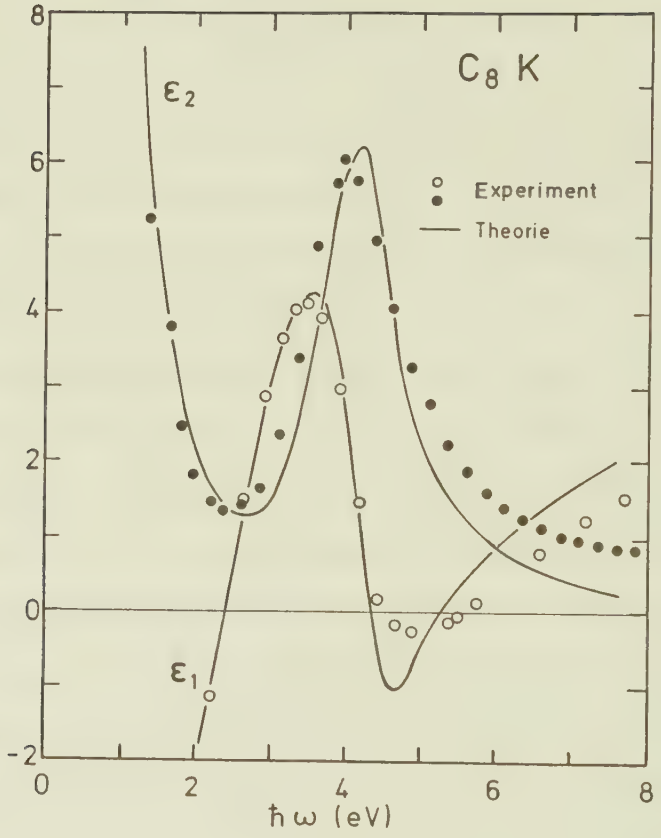


Abb. 3.15: Theoretische dielektrische Funktion von C_8K im Vergleich zu den experimentellen Werten von Ritsko (1982). Parameter: f = 1, E_F = 1.70 eV, $\tau = 1.6\ 10^{-15}$ s .

In Abb. 3.16 sind optische Reflexionsmessungen von Preil (siehe Grunes u. Ritsko 1983), aus der experimentellen DF berechnete Reflektivitäten und die theoretische Reflektivität für das C_8K (Ladungstransfer f = 1) verglichen. Reflexionskantenlage, Lage des Reflexionsminimums bei 2.65 eV und Lage des Reflexionsmaximums bei 4.5 eV stimmen überein. Im Bereich des Reflexionsmaximums bei 4.5 eV kann die Theorie die experimentellen Reflexionswerte sogar besser beschreiben als die aus der experimentellen DF berechneten Werte. In Abb. 3.17 ist die theoretische Reflektivität für eine C_6Li-Verbindung mit experimentellen Werten von Pfluger et al. (1981) verglichen. Bei vollständigem Ladungsübertrag wurde die Fermienergie dabei mittels Abb. 3.14 unter Berücksichtigung des Energieskalenfaktors (0.95) zu 1.95 eV ermittelt. Die Lage der Reflexionskante, die des Reflexionsminimums bei 3 eV und die des Reflexionsmaximums bei 4.5 eV sind nahezu identisch. Nur die absolute Reflektivität des Reflexionsmaximums bei 4.5 eV wird wie auch beim C_8K - überschätzt. Diese Abweichungen von Theorie und Experiment könnten damit zusammenhängen, daß die zusätzlichen Interbandübergänge nur ganz pauschal über ein ε_∞ berücksichtigt wurden.

Verglichen mit der Einfachheit des Modells für die dielektrischen Eigenschaften der Donator-GEV der 1. Stufe kann es die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen sehr gut beschreiben, wenn dabei von einem vollständigen Ladungsübertrag ausgegangen wird. Geht man hingegen von einem Ladungsübertrag $f < 1$ aus, so sind die experimentellen Ergebnisse

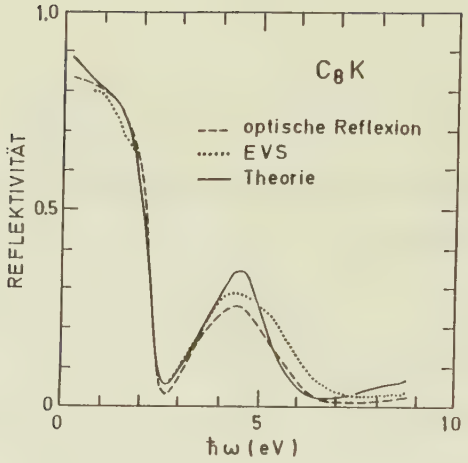


Abb. 3.16: Theoretische Reflektivität von C_8K im Vergleich zu optischen Reflexionsmessungen von Preil (siehe Grunes und Ritsko 1983) und zu der aus der dielektischen Funktion von Ritsko (1982) berechnete Reflektivität. Parameter: f = 1, E_F = 1.7 eV, $\tau = 1.6\ 10^{-15}$ s.

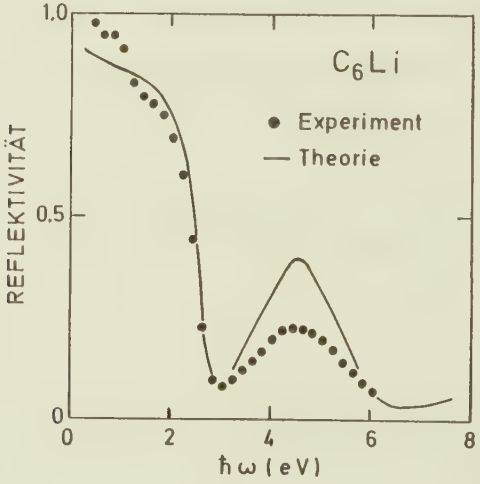


Fig 3.17: Theoretische Reflektivität von C_6Li im Vergleich zu den optischen Reflexionsmessungen von Pfluger et al. 1981. Parameter: f = 1, E_F = 1.95 eV, $\tau = 1.6\ 10^{-15}$ s.

nicht beschreibbar: Für das C_8K wird z. B. häufig ein Ladungsübertrag von f = 0.3 angegeben (Oelhafen et al. 1980). Wäre dies der Fall, so wären in den Graphit Π-Bändern unterhalb von 3.6 eV noch Interbandübergänge möglich, die im dielektrischen Verhalten dieser Verbindung Strukturen hervorrufen müßten, welche in den experimentellen Spektren nicht vorhanden sind. Weiterhin ist mit einem Ladungsübertrag von f = 0.3 die energetische Lage der Reflexionskante bei 3 eV nicht wiederzugeben, ohne daß gegen die Summenregel verstoßen wird. Nach den Messungen von Ritsko und Brucker (1982) und von Preil und Fischer (1984) hat man also über die in diesem Abschnitt entwickelte Theorie mit den optischen Reflexionsspektren eine weitere starke Evidenz für einen vollständigen Ladungsübertrag im C_8K. Dies ist deshalb von besonderer Bedeutung, da die Frage nach dem Ladungstransfer im C_8K zur Zeit noch strittig ist.

3.4 Verknüpfung von Theorie und Experiment

In den vorhergehenden Abschitten sind Modelle zur DF sowohl von Akzeptor-GEV als auch von Donator-GEV vorgestellt worden. Neben dem Abstand I_c geht in diese Modelle als wesentlicher Parameter nur noch Ladungsübertrag pro C-Atom (f/1) ein.

Bei den Akzeptor-GEV besteht über den Mechanismus des Ladungsübertrags häufig noch Unklarheit. Druckinduzierte Verän-

derungen im Ladungstransfer könnten hier neue Erkenntnisse liefern. Bei konstanter Gesamtstöchiometrie und unter der Voraussetzung, daß keine Stufenübergänge auftreten, können über das Blinowski-Modell druckinduzierte Veränderungen im optischen Reflexionsverhalten mit Veränderungen im Ladungsaustausch verknüpft werden. Verbindungen der 2. Stufe sind für die optischen Untersuchungen besonders geeignet, da die für diese Verbindungen typische γ_1-Absorption eine Kontrolle über eventuelle Stufenübergänge liefert.

Im Falle der gesättigten Alkali-GEV der 1. Stufe kann die theoretische DF einen Zusammenhang zwischen dem optischen Reflexionsverhalten einerseits und der Stöchiometrie der Verbindung andererseits herstellen. Die optische Reflexionsspektroskopie an den gesättigten Alkali-GEV ist somit zum Studium druckinduzierter Phasenübergänge geeignet, bei denen sich die Dichte der Alkaliatome in der GEV verändert.

4. Experimentelle Techniken und Probenpräparation

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird die Diamantstempelanordnung zur Erzeugung hoher statischer Drücke beschrieben. Der zweite Abschnitt skizziert das Prinzip des mikroskopähnlichen Aufbaus für die optischen Messungen an Proben in der Diamantdruckzelle. Der letzte Abschnitt beschreibt die Präparation der in dieser Arbeit untersuchten GEV und die Technik der Insitu-Intercalation in der Druckzelle.

4.1 Erzeugung und Messung hoher statischer Drücke

Die Diamantstempeltechnik ist eine Methode zur Erzeugung hoher statischer Drücke (siehe Jayaraman 1983). Das Prinzip dieser Stempeltechnik ist sehr einfach und liegt darin, die zur Druckerzeugung notwendige Kraft auf eine kleine Fläche zu konzentrieren. Der zentrale Teil einer Diamanthochdruckzelle besteht aus zwei Diamanten mit brilliantähnlichem Schliff, wobei jedoch die Spitzen jeweils zu kleinen Flächen abgetragen sind (Abb. 4.1). Zwischen den beiden zentrisch und parallel zueinander angeordneten Diamantstempeln befindet sich ein metallischer Dichtring (Gasket) mit einem zentrischen Loch von typischerweise 0.25 mm Durchmesser, welches als Probenvolumen dient. Beim Zusammendrücken der Diamanten wird die Metalldichtung plastisch verformt und durch die damit verbundene Ver-

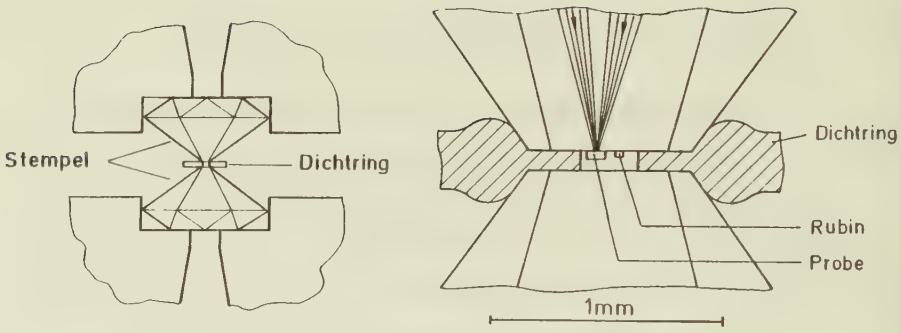


Fig 4.1: Prinzip der Druckerzeugung in der Diamanthochdruck-zelle. Erläuterungen siehe Text.

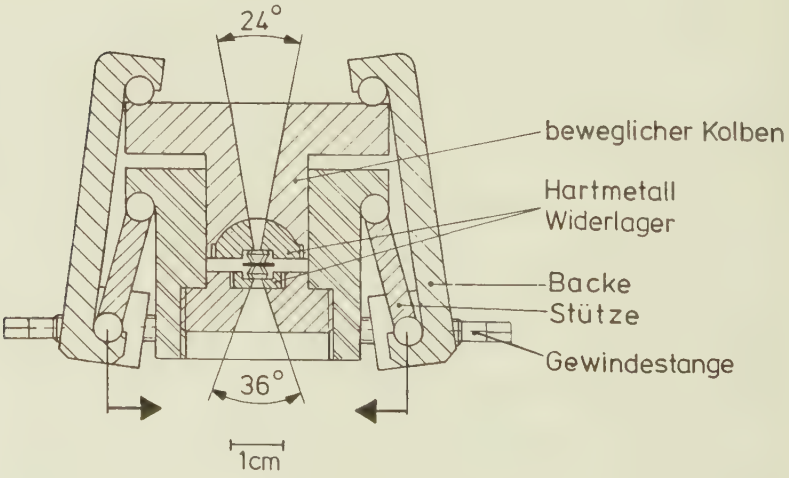


Abb. 4.2: Schnitt durch die Diamanthochdruckzange, die in dieser Arbeit benutzt wurde. Erläuterungen siehe Text.

kleinerung des Probenvolumens entsteht ein hoher Druck.

Um hydrostatische oder "quasihydrostatische" Druckbedingungen zu erlangen, muß die Probe in dem Probenvolumen in ein Druckmedium mit kleiner Scherfestigkeit eingebettet werden. Als besonders geeignet hat sich eine Mischung von Methanol und Äthanol im Verhältnis 4:1 erwiesen. Diese Mischung bleibt bis zu einem Druck von 100 kbar flüssig und bis zu 200 kbar lassen sich noch "quasihydrostatische" Druckverhältnisse erreichen (Piermarini et al. 1973). Die "weichen" Alkalimetalle sind zur Druckübertragung ebenfalls gut geeignet. Ihre chemische Agressivität kann für eine Anwendung jedoch nachteilig sein.

Die in dieser Arbeit zur Krafterzeugung benutzte Hochdruckzange (Abb. 4.2) ist von Syassen und Holzapfel entwickelt worden (Huber, Syassen und Holzapfel 1977). Die beiden Diamanten sind auf Hartmetallteilen mit konischer Bohrung befestigt, welche in der Druckzange justierbar sind. Die Krafterzeugung geschieht über zwei symmetrisch zueinander angeordnete Hebelmechanismen. Diese bestehen jeweils aus einer kürzeren Stütze, die über Achsen mit dem Zangenkörper verbunden ist, und einer längeren Backe, die auf dem beweglichen Kolben aufliegt. Durch Drehen der Gewindestangen bewegen sich die Achsen, die Stützen und Backen miteinander verbinden, auf den Zangenkörper zu, und der Kolben wird in den Zangenkörper hineingedrückt. Mit Zangen dieses Typs lassen sich Drücke bis zu 700 kbar erreichen. Die konischen Öffnungen in der Druckzange ermöglichen durch die Diamanten hindurch einen optischen Zugang zur Probe.

Die Druckmessung in der Diamantzelle geschieht üblicherweise

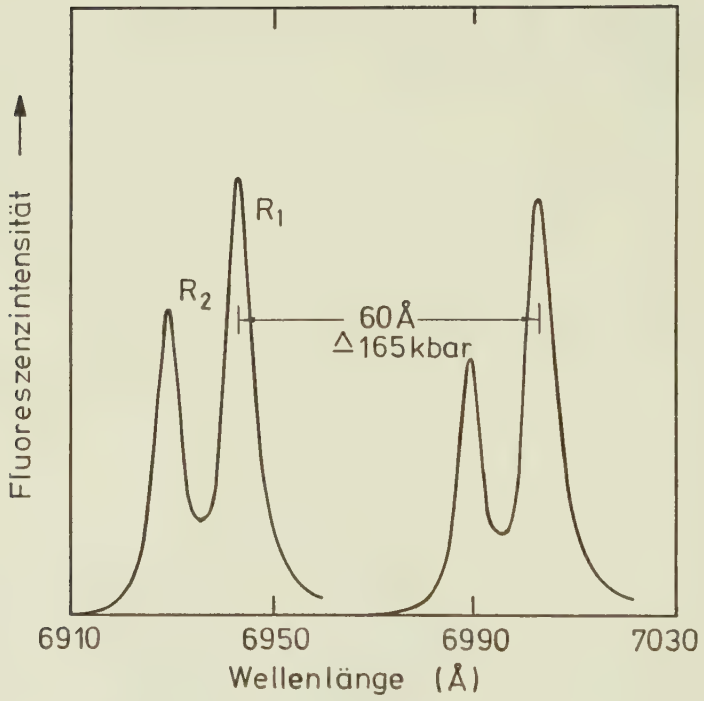


Abb. 4.3: Prinzip der Druckmessung in der Diamantstempeltechnik mit der Rubinfluoreszenzmethode: Die R_1-Linie verschiebt sich unter Druck um 0.365 Å/kbar zu größeren Wellenlängen.

über eine Analyse des Fluoreszenzlichtes einiger Rubinsplitter, die sich zusätzlich noch im Probenvolumen befinden: Die rote R_1-Fluoreszenzlinie des Rubins bei 6942 Å eignet sich zur Druckmessung, da sie unter Druck linear um 0.365 Å/kbar zu größeren Wellenlängen verschoben (Piermarini et al. 1975) wird. Abb. 4.3 zeigt als Beispiel Rubinfluoreszenzspektren bei 1 bar und 165 kbar. Verbreiterungen in den Rubinfluoreszenzlinien deuten auf Druckinhomogenitäten im Probenvolumen hin. Mit der Rubinmethode kann somit auch die Qualität des druckübertragenden Mediums beurteilt werden.

4.2 Optische Spektroskopie unter hohem Druck

Bei der Diamantstempeltechnik sind die Probendimensionen sehr klein (ca. 0.2 mm). Für die optischen Messungen ist deshalb ein mikroskopähnlicher Aufbau notwendig, wie er ähnlich bereits an anderer Stelle (Syassen und Sonnenschein 1982) beschrieben wurde. Das Prinzip des Aufbaus ist in Abb. 4.4 schematisch dargestellt. Das von einer kontinuierlichen Lichtquelle (Reflexionsspektroskopie) oder einem Laser (Fluoreszenz- und Ramanspektroskopie) ausgehende Licht tritt durch die Eintrittsblende in das mikrooptische System ein. Ein Spiegelobjektiv und eine langbrennweitige Quarzlinse bilden die Eintrittsblende über einen im Winkel von 45° halb in den Strahlengang eintauchenden Spiegel auf die Probe ab. Diese ist

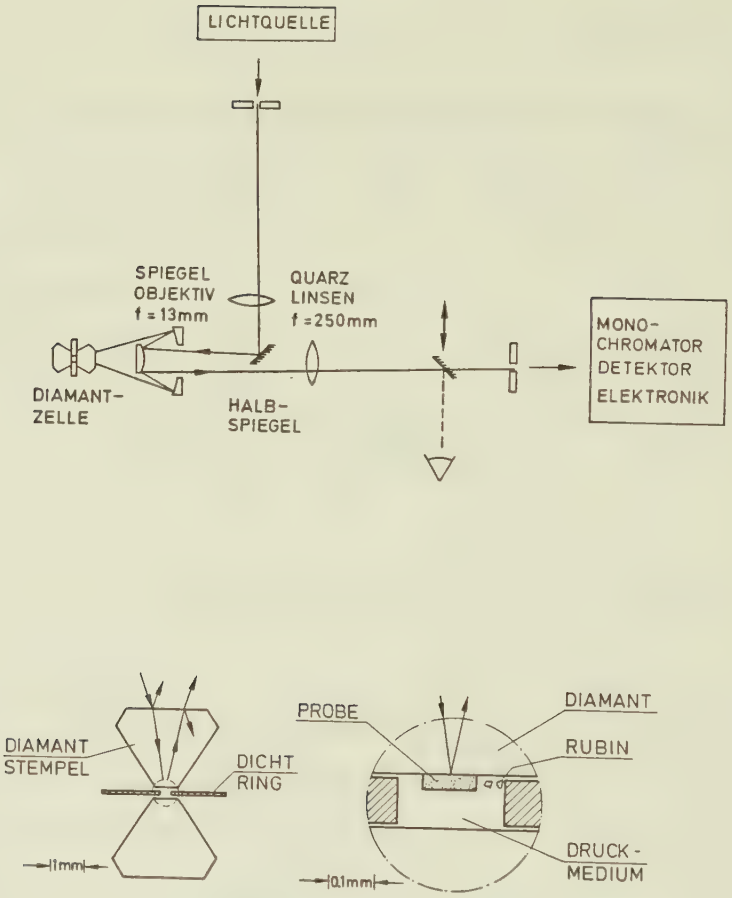


Abb. 4.4: Prinzip des mikrooptischen Aufbaus für optische Messungen an Proben in der Diamantstempelzelle und Details des Strahlengangs in der Diamantstempelzelle.

in der Druckzelle so angeordnet, daß sie immer auf dem Diamantfenster aufliegt. Es wird also immer die Reflektivität an der Grenzfläche Probe-Diamant (Brechzahl 2.4) gemessen. Nach der Reflexion (bzw. Sreuung) des Lichtes an der Probe wird es über Spiegelobjektiv und Quarzlinse am Halbspiegel vorbei auf die Austrittsblende abgebildet. Für die gesamte Abbildung von der Eintrittsblende über die Probe zur Austrittsblende ist es wichtig, daß Beleuchtungsstrahlengang und Beobachtungsstrahlengang zueinander vollkommen symmetrisch sind. Von der Austrittsblende aus wird das Licht einem Spektrometer und Detektor zur Analyse zugeführt. Die visuelle Beobachtung der Probe geschieht durch ein Okular und über einen in den Strahlengang eingeblendeten Spiegel.

Ein Vorteil der Spiegeloptik ist, daß sie keine chromatische Abberation aufweist. Im Gesamtsystem erzeugt die Dispersion des Diamanten jedoch solche Abbildungsfehler. Der Einsatz geeigneter langbrennweitiger Quarzlinsen kann dem entgegenwirken, so daß die Gesamtabbildung wieder weitgehend frei von chromatischen Fehlern wird. Eine detaillierte Beschreibung der Abbildungseigenschaften des mikrooptischen Systems gibt der Anhang A.4.

Mit der oben beschriebenen mikrooptischen Anordnung läßt sich das Reflexionsverhalten einer Probe im spektralen Bereich von 0.45 eV bis 4.5 eV mit einer Genauigkeit von ca. ± 3 % vermessen. Die Hauptprobleme bei den absoluten Reflexionsmessungen liegen zum einen in der Wahl einer geeigneten "100%-Referenz" und zum anderen auch bei den hohen mechani-

schen Anforderungen, die an das mikrooptische System zu stellen sind: Die Probe muß bei jeder Messung exakt am gleichen Ort relativ zum Reflektometer sitzen; Abweichungen von mehr als 10 µm sind nicht mehr tolerierbar.

4.3 Darstellung der untersuchten GEV

Als Ausgangsmaterial für die GEV konnte bei den Experimenten dieser Arbeit natürliches einkristallines Graphit verwendet werden. Der Grund dafür liegt in den sehr kleinen Probendimensionen in der Diamantzelle. Bei Experimenten, die möglichst massive Proben benötigen, ist man hingegen auf künstlichen hochorientierten pyrolytischen Graphit (HOPG) angewiesen, da sich einkristalliner Graphit in der Natur nur in Form dünner Flocken mit maximal einigen Millimetern Durchmesser findet. HOPG (Moore 1973) ist ein polykristallines Material mit ausgeprägter c-Achsen Orientierung. Typische Kristallitgrößen von sehr gutem HOPG liegen bei maximal 0.1 µm in c-Richtung und bei maximal 3 µm in a-Richtung; die c-Achsen Orientierung der Kristallite streut um ca. 0.5° um eine Vorzugsrichtung. Für optische Messungen unter hohem Druck sind auf HOPG basierende GEV ungeeignet. Bei Vorexperimenten zeigte sich nämlich, daß die Oberflächen solcher Proben unter Druck "zerbröseln", wofür wahrscheinlich die Mosaikstruktur des HOPG verantwortlich ist.

Die gebräuchlichste Methode zur Synthese von GEV ist das

Zweizonen-Gasphasentransportverfahren (Herold 1955, Herold 1979). Dabei werden das zu intercalierende Material bei einer bestimmten Temperatur T_i - welche den Dampfdruck des Intercalats bestimmt - und der Graphit-Ausgangskristall bei einer Temperatur $T_g > T_i$ an verschiedenen Stellen eines geschlossenen Reaktionsgefäßes gehalten. Die Temperaturdifferenz $T_g - T_i$ bestimmt das Gleichgewicht der Einlagerungsreaktion, so daß sich die gewünschte Stufenzahl über diese Temperaturdifferenz einstellen läßt. Sowohl die $FeCl_3$-GEV als auch die $SbCl_5$-GEV der 2. Stufe sind mit diesem Verfahren synthetisiert worden. Die $FeCl_3$-GEV wurden freundlicherweise von Herrn Prof. Metz (Universität Hamburg) hergestellt und röntgenographisch charakterisiert.

Die Reflexionsmessungen an den $SbCl_5$- und $FeCl_3$-GEV sind immer an frischen Spaltflächen durchgeführt worden, weshalb die GEV vor dem Einbringen in die Druckzelle mit einem Klebeband (Tesa-Film Plus) gespalten werden mußten. Da es kaum möglich ist, die GEV schonend von dem Klebeband zu entfernen, wurde die Probe dort belassen und das Klebeband gleich als Druckübertragungsmedium benutzt.

Im Gegensatz zu den $SbCl_5$- und $FeCl_3$-GEV sind die anderen in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen nicht luftstabil, sondern chemisch äußerst reaktiv. Daher ist die Präparation sauberer Probenoberflächen - so wie sie für optische Messungen notwendig sind - problematisch, wenn man eines der üblichen Präparationsverfahren benutzt (siehe z. B. Pfluger und Güntherodt 1981). Für die in dieser Arbeit durchgeführten

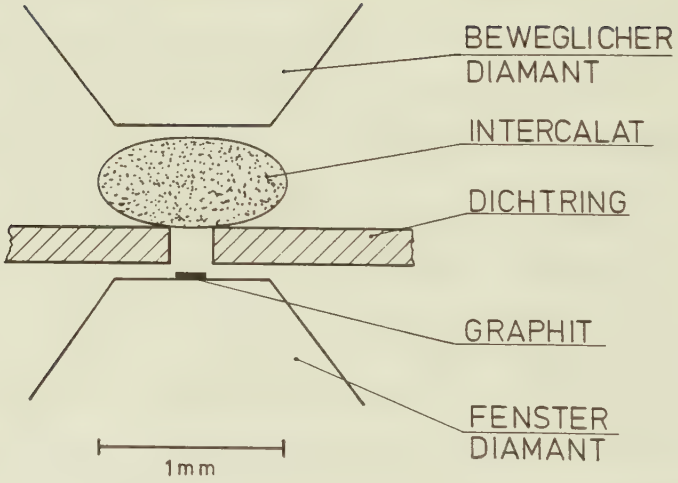


Abb. 4.5: Insitu Präparation von GEV in der Diamanthochdruck-zelle

optischen Messungen unter hohem Druck, wurde deshalb eine Insitu-Intercalationsmethode entwickelt, die jeglichen Transfer der GEV von einem Reaktionsgefäß in die Hochdruckzelle umgeht (Abb. 4.5): Ein frisch gespaltener Kristall natürlichen Graphits (Kropfmühl 99.5 %) mit einem Durchmesser von ca. 150 um und einer Dicke von ca. 10 µm wird flach auf die Spitze des als Fenster benutzten Diamantstempels gelegt, so daß sich der Kristall in der Mitte des durch die Metalldichtung vorgegebenen Probenvolumens befindet. Zur späteren Druckmessung müssen dann noch einige Rubinsplitter neben den Graphit plaziert werden. Diese etwas diffizielen Vorbereitungen sind unter einem Mikroskop bei Normalatmosphäre durchführbar. Unter Schutzgasatmosphäre muß nur noch ein kleines Stück des festen Alkalimetalls über den Dichtring gelegt, die Zange geschlossen und zur Abdichtung ein kleiner Druck angelegt werden. Indem dabei der bewegliche Diamantstempel das feste Metall in das Probenvolumen preßt, wird auch gleichzeitig die Graphitflocke in engen Kontakt mit dem Fensterdiamanten gebracht. Das feste Metall sorgt so selbst dafür, daß es nicht zwischen Diamant und Graphit gelangt.

Der Teil der Probenpräparation, der unter Inertatmosphäre durchzuführen ist, wurde bei den ersten Experimenten in einer üblichen Argon-"Glovebox" vorgenommen. Auf dem Alkalimetall bildete sich jedoch meist eine nichtmetallische Oberflächenschicht aus, welche die späteren Intercalation dann sehr behinderte. Aus diesem Grund wurden die Manipulationen dann bei tiefen Temperaturen (ca. 170 K) in einer Stickstoffatmos-

phäre durchgeführt.

Im Falle der Alkali-GEV lassen sich bei Raumtemperatur bereits 15 Minuten nach Schließen der Zange erste Anzeichen einer Intercalation beobachten. Die Ränder des grauen Graphits beginnen eine metallisch, goldglänzende Farbe anzunehmen. Im Laufe der Zeit wachsen die goldenen Bereiche von den Rändern aus über den gesamten Graphitkristall, bis sich die alkaligesättigte Verbindung (meist) 1. Stufe eingestellt hat.
Die Zeitspanne, bis eine Alkali-GEV bei Raumtemperatur homogen durchintercaliert ist, also ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Graphit und Alkalimetall vorliegt, beträgt ungefähr 10 Stunden. In Abhängigkeit von der eingestellten Temperatur kann Heizen diese Zeitspanne wesentlich verkürzen.

Das oben beschriebene Verfahren zur Synthese der Alkali-GEV besitzt nicht nur den Vorteil, daß es eine Kontamination der zu untersuchenden GEV ausschließt. Von gleicher Bedeutung ist, daß es erstmals die Möglichkeit eröffnet, sämtliche Alkalimetalle mit derselben Methode sogar bei Raumtemperatur zu intercalieren. Dies gilt - wie später gezeigt wird - auch für das Natrium, welches ansonsten nur mit einer sehr hohen Stufenzahl intercalierbar ist. Die Na-GEV der 1. Stufe bildet jedoch insofern eine Ausnahme, da zu ihre Synthese ein Mindestdruck von 27 kbar erforderlich ist (siehe Kapitel 5).

Die gesättigte Brom-Graphit Verbindung (C_8Br, 2. Stufe) ist ebenfalls nicht luftstabil. Daher wurde sie nach der gleichen Methode präpariert, wie die Alkali-GEV: d. h. festes Brom wurde bei etwa -30^{o} C in das Probenvolumen gedrückt.

Beim Schließen der Zange mußte der Druck dabei jedoch gleich so hoch eingestellt werden, daß sich das Brom auch nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur in einem festen Zustand befand. Zur Intercalation ist der Druck dann sehr vorsichtig bis kurz vor dem Übergang des Broms in die flüssige Phase (ca. 1.5 kbar) zu reduzieren, wobei diese aber keinesfalls erreicht werden darf. Der Graphitkristall löst sich ansonsten sofort von dem Diamanten und die Probe ist dann einer optischen Messung nicht mehr zugänglich. Mit dem Auge läßt sich der Beginn der Intercalation dadurch erkennen, daß die "Farbe" des Graphits von grau nach schwarz umschlägt. Nach diesem "Farbumschlag" ist der Druck dann aber sofort auf ca. 5 kbar zu erhöhen, um die Bedingungen in der Druckzelle zu stabilisieren. Weitere Details zur Brom-Intercalation sind im nächsten Kapitel beschrieben.

5. GEV unter hohem Druck: Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt. Der erste Abschnitt beschreibt die Raman- und Reflexionsmessungen an der BR_2-GEV der 2. Stufe und der zweite Abschnitt stellt dann die Ergebnisse der optischen Reflexionsspektroskopie an den $SbCl_5$-GEV der 2. Stufe und an den $FeCl_3$-GEV der 2. und 3. Stufe vor. Daran anschließend schildert der dritte Abschnitt die Messungen an den gesättigten GEV mit den Alkalimetallen (Li, Na, K, Rb, Cs). Der letzte Abschnitt behandelt die Ergebnisse der optischen Reflexionsspektroskopie an reinem Graphit unter Druck.

5.1 Reflexions- und Raman-Messungen an der Br_2-GEV

Im letzten Kapitel wurde erwähnt, daß bei der Br_2-GEV sofort nach dem Einsetzen der Intercalation der Druck auf ca. 5 kbar erhöht werden mußte. Abb 5.1 zeigt, wie sich das Reflexionsverhalten der Br_2-GEV im Anschluß daran als Funktion der Zeit entwickelt: Direkt nach der Druckerhöhung ($t = t_0$) existiert bereits die für die Akzeptor-GEV typische scharfe Reflexionskante und es zeigt sich ein Reflexionsminimum bei 0.65 eV. Im Laufe der Zeit verändert sich das Reflexionsverhalten noch, wobei nach ca. acht Stunden ein stationärer Zustand erreicht wird. In dem stationären gesättigten Gleich-

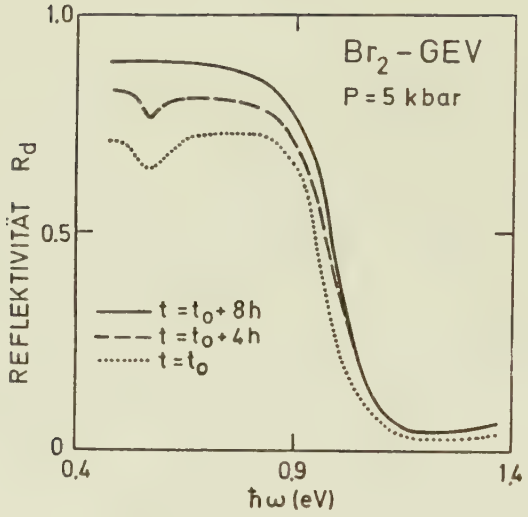


Abb. 5.1 : Entwicklung des Reflexionsvermögens einer Br_2-GEV, während sie in ihren gesättigten Zustand (= 2. Stufe) übergeht.

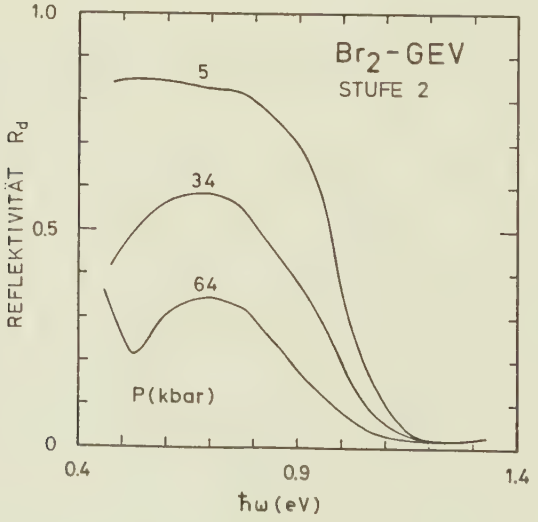


Abb. 5.2 : Reflexionsverhalten der C_8Br-GEV (2. Stufe) als Funktion zunehmenden Drucks.

gewichtszustand (2. Stufe) ist das Reflexionsminimum bei 0.65 eV verschwunden und die Reflexionskante ist um ca. 0.05 eV zu höheren Energien verschoben.

Das Verhalten der Reflektivität einer Br_2-GEV der 2. Stufe als Funktion zunehmenden Drucks zeigt Abb. 5.2. Unter Druck sinkt die Infrarotreflektivität, wobei sich ein niederenergetisches Reflexionsminimum ausbildet, welches zu höheren Energien verschoben und gleichzeitig immer intensiver wird. Die Lage des Reflexionsminimums bei 1.2 eV verändert sich hingegen kaum.

Neben den Reflexionsmessungen wurden am C_8Br auch Ramanmessungen durchgeführt. Zur Anregung der Ramanstreuung diente dabei die 458 nm Linie eines Argon-Ionen Lasers, um die Ramanverstärkung der Br-Br Streckschwingung in der GEV (Eklund et al. 1978) möglichst gut auszunutzen. Die Laserleistung betrug nur ca. 5 mW, wodurch thermischen Effekten im Probenvolumen vorgebeugt werden sollte. Abb. 5.3 zeigt die Ramanstreuung des C_8Br im Bereich der Br-Br Streckschwingung als Funktion des Drucks. Alle Spektren besitzen einen Untergrund von ca. 20 cts/s, der sich einerseits aus dem Dunkelstrom des Photomultipliers (ca. 10 cts/s) und andererseits aus der Diamantfluoreszenz zusammensetzt. Das 2 kbar Ausgangsspektrum zeigt einen breiten asymmetrischen "Buckel" in der Raman-Streuintensität mit einem Maximum bei ca. 260 cm^{-1}. Bei 4.5 kbar hat sich eine Linie bei 245 cm^{-1} herausgebildet, welche bei weiterer Druckerhöhung auf 9 kbar wieder verschwunden ist. Statt dessen findet sich eine gut ausgeprägte und scharfe Linie bei 258

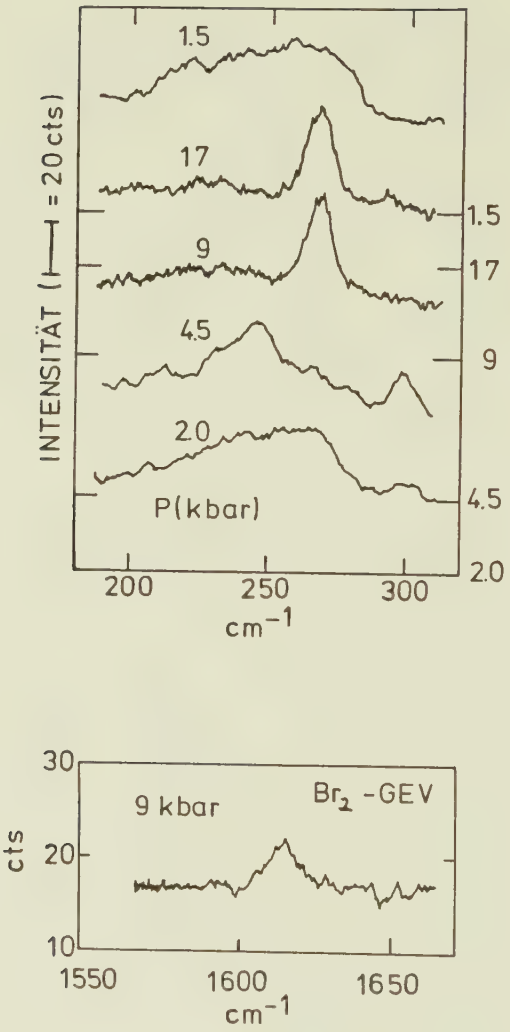


Abb. 5.3 : (a) Ramanspektren der intramolekularen Br-Br Streckschwingung als Funktion des Drucks. (b) Ramanspektrum der E_{2g2} Graphitmode bei einem Druck von 9 kbar.

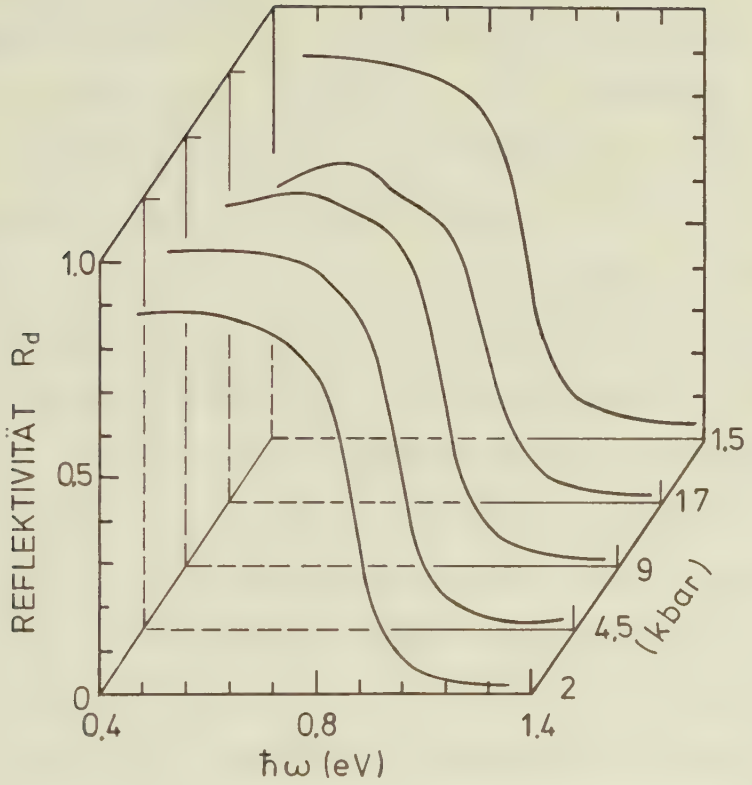


Abb. 5.4 : Reflexionsspektren der C_8Br-GEV, die zu den Ramanspektren in Abb. 5.3 gehören.

cm^{-1}, die auch bei 17 kbar noch unverändert vorliegt. Nach Druckreduktion auf 1.5 kbar zeigt sich wieder der breite asymmetrische "Buckel" bei 260 cm^{-1}. Diese Druckabhängigkeit der Ramanstreuung ist reproduzierbar und man findet sie auch bei Verwendung der 488 nm Linie des Argon-Ionen Lasers. Die kleinen Streuintensitäten bei 300 cm^{-1} in den Spektren bei 2 kbar und 4.5 kbar beruhen auf Spuren freien Broms: Bei der Aufnahme dieser Spektren befand sich der Laserfokus relativ nahe am Probenrand.

Da die Reflektivität einer Probe sehr empfindlich auf Oberflächenveränderungen reagiert, wurde vor und nach jedem Ramanspektrum ein Reflexionsspektrum aufgenommen. Es konnten keine Veränderungen durch Laserbestrahlung beobachtet werden. Abb. 5.4 zeigt die zu den Ramanspektren gehörigen Reflexionsspektren. Die Spektren bei 2 kbar und 4.5 kbar sind ununterscheidbar. Auch bei den anderen Spektren ist lediglich ein Ansatz zur Ausbildung des niederenergetischen Reflexionsminimums zu beobachten. Das Endspektrum bei 1.5 kbar ist mit dem Anfangsspektrum bei 2 kbar identisch. Drastische Veränderungen wie bei den Ramanmessungen sind bei den Reflexionsspektren also nicht vorhanden.

Neben der Br-Br Streckschwingung in der GEV wurde bei 9 kbar noch zusätzlich ein Ramanspektrum im Bereich der (unverstärkten) E_{2g2} Mode des Graphits aufgenommen. Im reinen Graphit liegt deren Frequenz nahe 1580 cm^{-1} und im C_8Br bei Normaldruck bei 1612 cm^{-1} (siehe z. B. Dresselhaus und Dresselhaus 1981). Abb. 5.3 zeigt, daß im C_8Br bei 9 kbar eine

Ramanlinie bei 1615 cm^{-1} vorhanden ist. Aus der Tatsache, daß in diesem Spektrum nur eine einzige Linie bei 1615 cm^{-1} zu finden ist, lassen sich in der Diskussion noch einige Schlüsse ziehen.

5.2 Reflektivität der $SbCl_5$- und $FeCl_3$-GEV

Abb. 5.5 zeigt die Reflektivität des $C_{24}SbCl_5$ (2. Stufe) in Abhängigkeit vom Druck. Wie auch das C_8Br zeigt das $C_{24}SbCl_5$ bei Normaldruck eine scharfe Reflexionskante bei 1 eV. Unter Druck entwickelt sich auch bei dieser Verbindung ein niederenergetisches, intensiver werdendes Reflexionsminimum, welches mit zunehmendem Druck zu höheren Energien verschoben wird. Die Lage des Minimums bei 1.3 eV bleibt nahezu unverändert. Die druckinduzierten Veränderungen im Reflexionsverhalten sind bei Druckreduktion nicht vollständig reversibel.

Die $FeCl_3$-GEV der 2. Stufe zeigt eine ähnliche Druckabhängigkeit des Reflexionsverhaltens (Abb.5.6) wie sie bereits für das C_8Br und $C_{24}SbCl_5$ beschrieben wurden. Bei der $FeCl_3$-GEV der 2. Stufe ist jedoch das niederenergetische Reflexionsminimum viel schärfer ausgeprägt. Der Druckeffekt ist auch hier nicht vollständig reversibel.

Neben den Verbindungen der 2. Stufe wurde zum Vergleich auch die Druckabhängigkeit des Reflexionsverhaltens einer röntgeno-

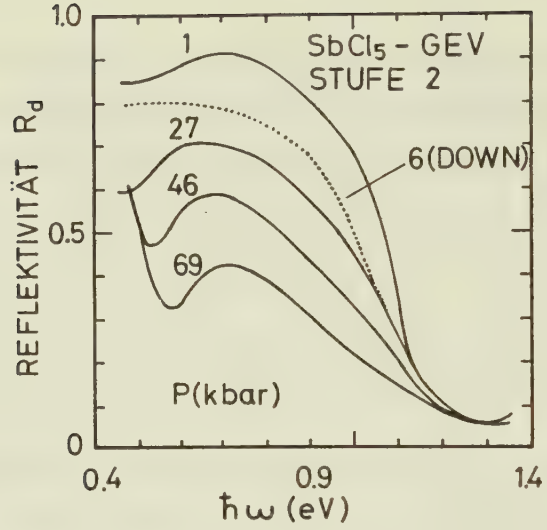


Abb. 5.5 : Reflexionsverhalten der $C_{24}SbCl_5$-GEV (2. Stufe) unter Druck.

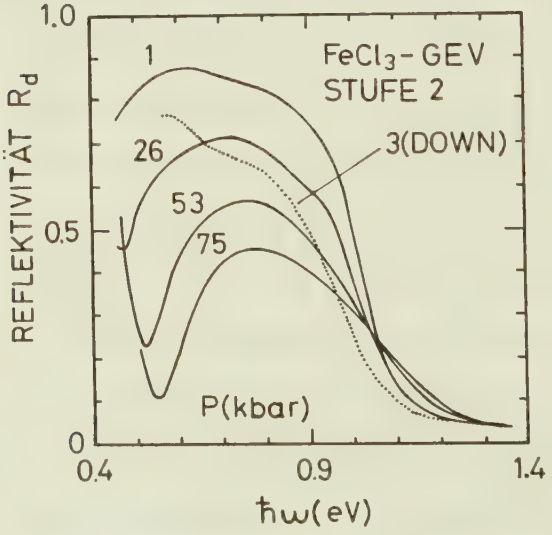


Abb. 5.6 : Reflexionsverhalten der $C_{13.2}FeCl_3$-GEV (2. Stufe) unter Druck.

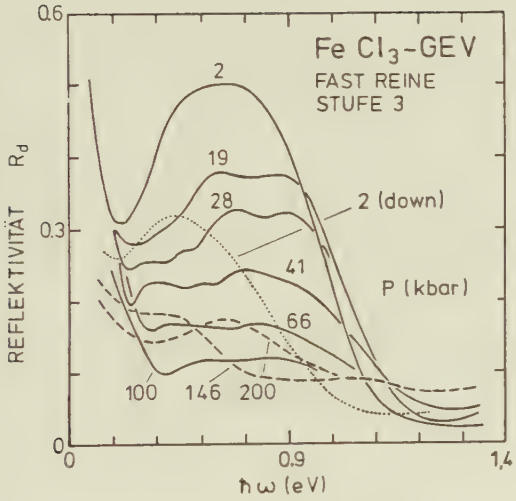


Abb. 5.7 : Reflexionsverhalten einer $FeCl_3$-GEV "fast reiner" 3. Stufe unter Druck.

graphisch fast reinen $FeCl_3$-GEV der 3. Stufe vermessen (Abb. 5.7). Von der Tendenz her zeigt sich in dieser Verbindung ein ähnliches Verhalten wie bei den Akzeptor-GEV der 2. Stufe, nur scheint es wesentlich komplizierter zu sein: Die Reflektivität bei kleinen Energien nimmt mit dem Druck zwar auch ab, nur ist dies mit mehreren Reflexionsminima verbunden, die sich unter Druck ausbilden, intensiver werden und verschieben.

5.3 Reflektivität der Alkali-GEV

Bei den gesättigten Alkali-GEV lassen sich teilweise recht drastische druckinduzierte Veränderungen im optischen Reflexionsverhalten beobachten, die bei der Diskussion im nächsten Kapitel als Phasenübergänge interpretiert werden. Der Einfachheit halber seien diese Veränderungen in diesem Abschnitt bereits als Phasenübergänge bezeichnet.

Nach der Intercalation zeigt die gesättigte Li-GEV bei kleinem Druck ein metallisches, hellgoldenes Aussehen. Im Reflexionsspektrum (Abb. 5.8) bei 5 kbar spiegelt sich dies in einer scharfen Reflexionskante bei 2.7 eV wider. Dieses Spektrum ist weitgehend identisch mit dem von Pfluger et al. (1981) (siehe Abb. 3.1), wenn man berücksichtigt, daß diese Autoren die Reflektivität ihrer Proben im Vakuum und nicht gegen Diamant gemessen haben. Im Druckbereich bis zu 30 kbar zeigen sich kaum Veränderungen, lediglich ein schwaches nie-

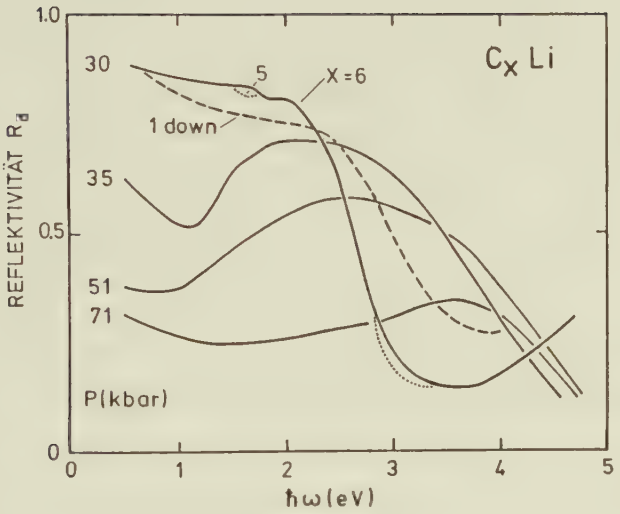


Abb. 5.8 : Reflexionsverhalten der gesättigten Li-GEV unter Druck.

derenergetisches Reflexionsminimum, welches bei 5 kbar nahe 1.65 eV liegt, ist bei 30 kbar um 0.2 eV zu höheren Energien verschoben. Bei Druckerhöhung über 30 kbar hinaus läßt sich mit dem Auge ein plötzlicher Farbumschlag von der hellgoldenen in eine silberne Phase beobachten. Bis die Reflektivität nach dem Farbumschlag, der nur einige Sekunden in Anspruch nimmt, ein stationäres Verhalten zeigt, sind dann ca. 12 h notwendig. Nach dieser Wartezeit ist bei 35 kbar die Reflexionskante gegenüber dem 30 kbar Spektrum um mehr als 1 eV zu höheren Energien verschoben. Gleichzeitig mit dem Phasenübergang bildet sich ein breites Reflexionsminimum bei 1 eV aus, welches mit steigendem Druck intensiver und breiter wird. Die Reflexionskante verschiebt sich dabei leicht zu höheren Energien. Nachdem das System bei 35 kbar einen stationären Zustand erreicht hat, konnte bei den höheren Drücken kein weiterer Zeiteffekt beobachtet werden. Bei Druckreduktion findet der Übergang zurück in eine hellgoldene Phase wieder bei ca. 30 kbar statt. Wie auch bei dem Übergang "hoch" in die silberne Phase, zeigt sich auch beim Übergang zurück in eine hellgoldene Phase ein ausgeprägtes Zeitverhalten: Wird der Druck auf 1 kbar reduziert, so ist auch nach vier Tagen Wartezeit die Kante gegenüber dem Ausgangsspektrum immer noch um ca. 0.5 eV zu höheren Energien verschoben; die Reflektivität bei niedrigen Energien hat aber ihren Ausgangswert fast wieder erreicht.

Die elektronischen Eigenschaften und das Reflexionsvermögen der gesättigten GEV mit den schweren Alkalimetallen sind

einander bei Normalbedingungen (C_8 K, C_8 Rb, C_8 Cs) sehr ähnlich (Grunes u. Ritsko 1983). Dementsprechend gleichen sich auch die Reflexionsspektren dieser Verbindungen bei kleinen Drücken. Die energetische Lage der Reflexionskanten sind gegenüber den Literaturspektren (siehe Abb. 3.1) jedoch - wie auch beim C_6Li um ca. 0.2 eV zu höheren Energien verschoben. Der Grund dafür ist - wie auch beim C_6Li - der Unterschied in der Umgebungsbrechzahl.

Die gesättigte K-GEV durchläuft bei 4 kbar einen Phasenübergang, bei dem sich die Reflexionskante von ca. 2.4 eV um 0.35 eV zu höheren Energien verschiebt (Abb. 5.9). Das Reflexionsspektrum nach diesem Phasenübergang ist ähnlich dem des C_6Li bei Normaldruck. Weitere Druckerhöhung verschiebt die Kante zu höheren Energien und ein breites Reflexionsminimum bei 1 eV beginnt sich auszubilden. Beim Drucknachlassen zeigt das System nahezu volle Reversibilität. Zur weiteren Illustration des Druckeffekts ist in Abb. 5.10 gezeigt, wie sich die Reflektivität bei verschiedenen Wellenlängen in Abhängigkeit vom Druck verhält. Man erkennt eine deutliche Diskontinuität bei 4 kbar und bei 12 kbar, 23 kbar und 60 kbar deuten sich ebenfalls welche an.

In der gesättigten Rb-GEV lassen sich ebenfalls deutliche Druckeffekte beobachten (Abb. 5.11). Bis 5 kbar ist das Reflexionsverhalten ähnlich dem des C_8 K und des C_8 Cs bei Normaldruck. Druckerhöhung auf 11 kbar verschiebt die Reflexionskante um 0.17 eV zu höheren Energien und bei 17 kbar findet sich noch das gleiche Reflexionsverhalten. Bei Drucker-

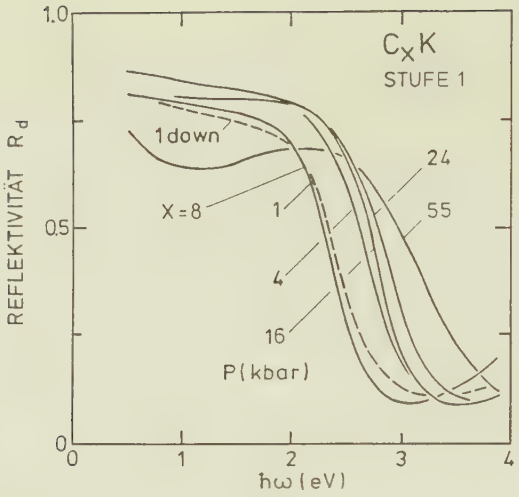


Abb. 5.9 : Reflexionsverhalten der gesättigten K-GEV unter Druck.

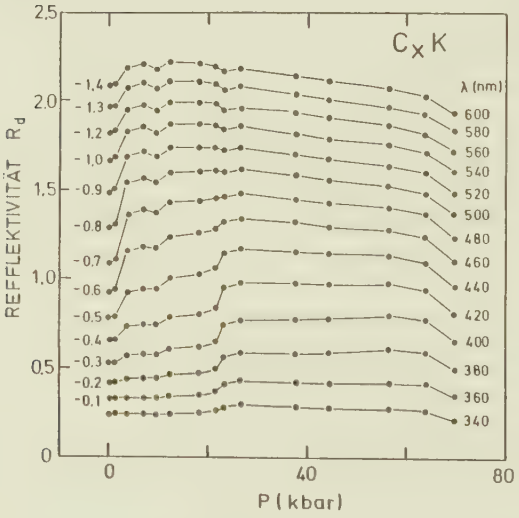


Abb. 5.10: Reflektivitäten der gesättigten K-GEV bei verschiedenen Wellenlängen als Funktion des Drucks.

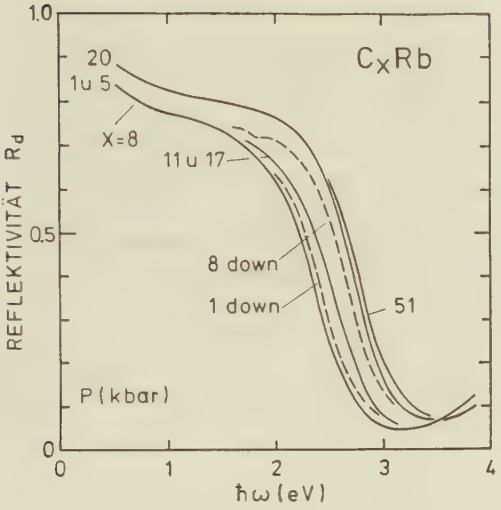


Abb. 5.11: Reflexionsverhalten der gesättigten Rb-GEV unter Druck.

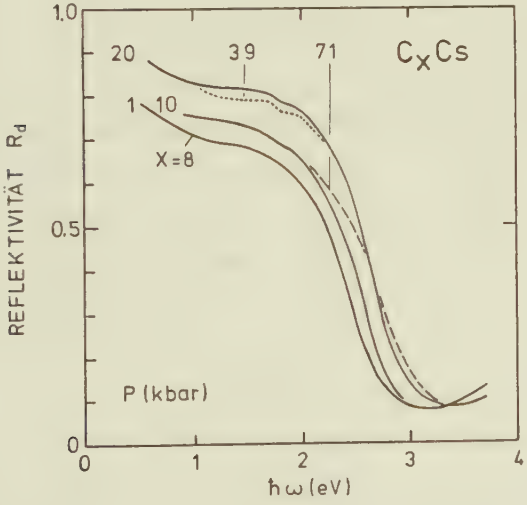


Abb. 5.12: Reflexionsverhalten der gesättigten Cs-GEV unter Druck.

höhung auf 20 kbar wird die Kante erneut diskontinuierlich um 0.24 eV zu höheren Energien verschoben. Das Reflexionsverhalten des Rb-Graphits bei 20 kbar ist dem des C_6Li bei kleinem Druck ähnlich. Eine Druckerhöhung bis auf 51 kbar hat dann kaum noch einen Effekt. Das Rb-Graphit System zeigt - wie auch die K-GEV - eine ausgeprägte Hysterese. Reduziert man den Druck von 51 kbar auf 8 kbar, so liegt die Reflexionskante noch nahe bei der der hellgoldenen Hochdruckphase. Erst bei weiterer Druckreduktion auf ca. 1 kbar wird der Ausgangszustand fast wieder erreicht.

Auch in der gesättigten Cs-GEV sind deutliche Druckeffekte vorhanden, die denen im Rb- und K-Graphit System analog sind (Abb. 5.12). Bei Druckerhöhung von 1 kbar auf 10 kbar wird die Reflexionskante ebenso wie bei der Rb-GEV von 2.4 eV um ca. 0.15 eV zu höheren Energien verschoben. Bei 20 kbar ist die Kante dann erneut um 0.15 eV zu höheren Energien verschoben. Weitere Druckerhöhung auf 39 kbar hat nur einen kleinen Effekt. Dieses Verhalten ist dem der Rb-GEV sehr ähnlich. Bei 71 kbar ist die Reflektivität bei niedrigen Energien lediglich etwas abgesunken, die Kantenlage ist jedoch unverändert. Bei Druckreduktion auf 1 kbar zeigt sich fast vollkommene Reversibilität, wobei jedoch wieder eine ausgeprägte Hysterese zu beobachten ist.

Der diskontinuierliche Übergang in die hellgoldene Phase (K-GEV: 4 kbar, Rb-GEV und Cs-GEV: 20 kbar) läßt sich mit dem Auge sehr gut verfolgen. Die GEV verliert dabei schlagartig ihre goldene Farbe und nimmt zunächst ein geschecktes Aussehen

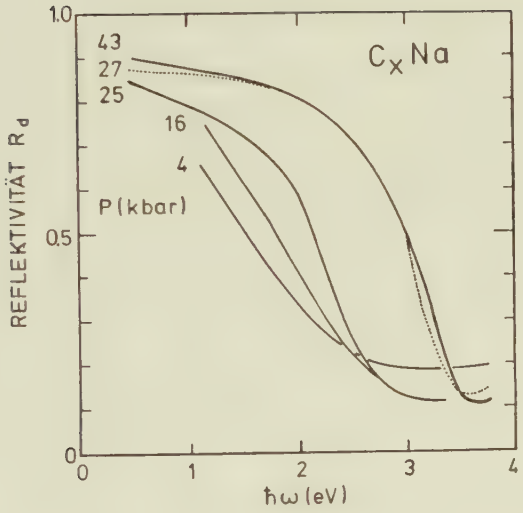


Abb. 5.13: Reflexionsverhalten der gesättigten Na-GEV unter Druck. Erläuterungen siehe Text.

an, bei dem sich bräunliche Sprenkel auf einem hellgoldenen Untergrund befinden. Im Laufe der Zeit werden die bräunlichen Teilbereiche immer kleiner und nach ca. 30 min hat die GEV ein homogen-hellgoldenes, metallisches Aussehen.

Im Gegensatz zu den anderen Alkalimetallen läßt sich das Natrium bei Normalbedingungen kaum einlagern. Ein Ergebnis dieser Arbeit ist es, daß sich unter hohem Druck eine Na-GEV hoher Konzentration darstellen läßt. Abb. 5.13 zeigt die Reflektivität einer bei 43 kbar intercalierten Probe. Bei 3.1 eV findet sich eine Reflexionskante, die ca. 0.4 eV oberhalb der des C_6Li bei Normaldruck liegt. Bei Druckreduktion auf 27 kbar verändert sich kaum etwas. Druckerniedrigung auf 4 kbar verschiebt die Kante um ca. 1.3 eV zu kleineren Energien, wobei diese wesentlich breiter und "verwaschener" wird. Erneute Druckerhöhung richtet die Kante wieder auf und verschiebt sie zu höheren Energien. Bei 25 kbar ist die energetische Lage der Kante ähnlich der des C_8K bei Normaldruck, nur verläuft sie flacher. Druckerhöhung über 25 kbar hinaus induziert wieder den Übergang in die Hochdruckphase.

5.4 Reflektivität von Graphit unter hohem Druck

Zur Kontrolle, ob die in den GEV gefundenen, zum Teil recht drastischen druckinduzierten Änderungen ihres optischen Verhaltens, nicht eventuell dem Graphit selbst zuzuschreiben

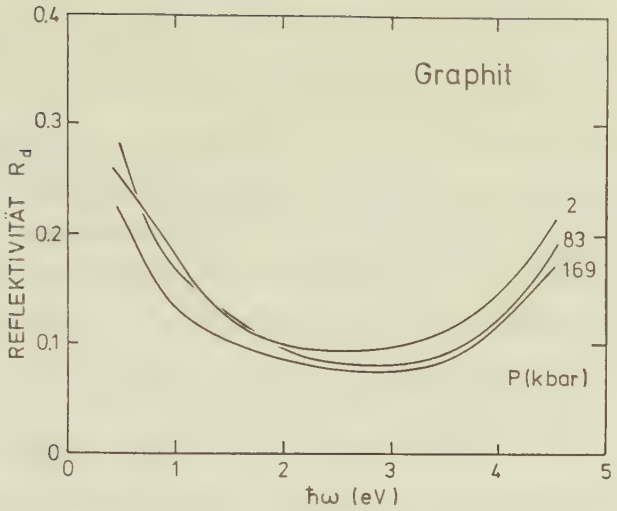


Abb. 5.14: Reflexionsverhalten von Graphit unter Druck (grauer Bereich). Erläuterungen siehe Text.

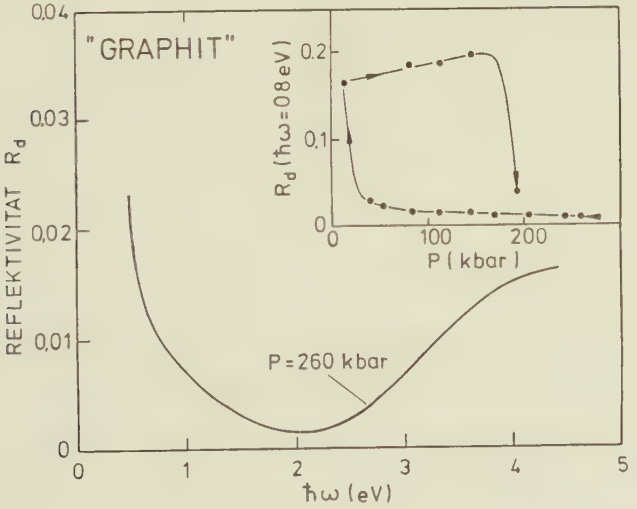


Abb. 5.15: Reflexionsverhalten von "Graphit" unter Druck (schwarzer Bereich). Erläuerungen siehe Text.

sind, wurde auch die Druckabhängigkeit der Reflektivität des Graphits gemessen. Es konnte dabei eine eigentümliche Beobachtung gemacht werden: Ab 83 kbar begannen einige Bereiche der Graphitoberfläche tiefschwarz zu werden. In den anderen Bereichen konnten bis zu Drücken von 170 kbar keine drastischen, diskontinuierlichen Veränderungen beobachtet werden (Abb. 5.14); lediglich im Energiebereich von 1 eV veränderten sich einige schwache Strukturen. Für eine genauere Analyse sind diese Veränderungen jedoch zu schwach.

Über die Ursache des Schwarzwerdens von Teilbereichen der Graphitoberfläche unter Druck kann nur spekuliert werden. Die Tatsache aber, daß bei Druckreduktion die schwarzen Teilbereiche teilweise wieder hell werden und dann das gleiche Reflexionsverhalten wie die "ungestörte" Graphitoberfläche zeigen, gibt dem beobachteten Effekt eine mögliche physikalische Bedeutung. Zu einer genaueren Untersuchung wurde der Druck wieder erhöht. Abb. 5.15 zeigt das Reflexionsvermögen eines schwarzen Bereiches bei 260 kbar. Man beachte, daß die Reflektivität bei 2 eV nur 0.2 % beträgt. Die Ausbildung der schwarzen Bereiche in Abhängigkeit vom Druck wurde untersucht, indem die Reflektivität einer schwarzen Probenstelle bei $\hbar\omega$ = 0.8 eV als Funktion des Drucks gemessen wurde. Zu diesem Zweck wurde der Druck schrittweise auf 14 kbar erniedrigt und daran anschließend wieder auf 194 kbar erhöht. Aus dem Einsatz in Abb. 5.15 wird erkenntlich, daß bei Druckreduktion die schwarzen Bereiche bei 30 kbar sich aufzuhellen beginnen, um bei 14 kbar wieder ungefähr das Reflexionsvermögen von "normalem"

Graphit anzunehmen. Bei erneuter Druckerhöhung beginnen die vormals schwarzen Bereiche bei 150 kbar wieder dunkel zu werden.

Eine Erklärungsmöglichkeit für den oben beschriebenen Effekt wäre ein Phasenübergang des Kohlenstoffs von der Graphitmodifikation in eine hexagonale Diamantstruktur, welcher von Bundy et al. (1973) als bei 150 kbar liegend vorgeschlagen wurde. Die Gleichheit in der Brechzahl von dem kubischen Diamantstempelmaterial und dem hexagonalen Diamant könnte dann die nahezu verschwindende Reflektivität erklären.

In dem Druckbereich, in dem die in dieser Arbeit beobachteten Phasenübergänge in den GEV stattfinden, ist das Graphit selbst jedoch stabil.

6.Diskussion

In diesem Kapitel sollen die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert werden. Im ersten Abschnitt, der die Akzeptor-GEV behandelt, wird zunächst auf die Frage einer möglichen Deintercalation unter Druck eingegangen. Daran anschließend werden die Experimente an der Br_2-GEV im Druckbereich bis zu 10 kbar gedeutet. Es folgt die Diskussion der Reflexionsmessungen bei höheren Drücken auf der Basis des Blinowski-Modells. Der zweite Abschnitt analysiert die Experimente an den gesättigten Alkali-GEV, wobei von der in Abschnitt 3.3 entwickelten Theorie ausgegangen wird. Die Ergebnisse dieser Analyse werden in einem geometrischen Modell für die Druckabhängigkeit der Ebenenstöchiometrie diskutiert.

6.1 Akzeptor-GEV unter Druck

In Akzeptor-GEV ist das molare Volumen der GEV bei Normaldruck ungefähr genauso groß wie die Summe der Volumina von Intercalat und Graphit außerhalb der Verbindung (Tabelle 6.1). Im Falle des $C_{24}SbCl_5$ hat sich bei 30 kbar das Volumen der GEV um 5% verringert (Abb. 2.10). Das Volumen des Graphits für sich alleine genommen hat sich bei diesem Druck jedoch bereits um 6% verringert (Drickamer et al. 1966). Unter Druck besteht somit die Möglichkeit, daß das Volumen der GEV größer wird als

	GEV			Intercalat				
	P kbar	I_c Å	[1] V_m^{GEV} cm^3	Massen zahl	[2] Dichte g/cm^3	[3] V_m^I cm^3	[4] V^{Graph} cm^3	[5] $\frac{\Delta V}{V^{Graph} + V_m^I}$
$C_{16}Br_2$	.001	10.39	132.5	159.8	3.95	40.4	85.8	+ 5.0 %
$C_{24}SbCl5$	.001	12.76	243.0	299.0	2.39	125.3	128.1	- 4.1 %
"	30	12.11 [6]	230.9	"	?		120.6	
$C_{13.2}FeCl_3$	.001	12.80	123.4	162.2	2.80	57.9	70.5	- 3.9 %
C_6Li	.001	3.71	35.4	6.94	0.53	13.0	32.0	-21.5 %
"	50	3.40 [7]	29.8	"	0.69	10.0	30.2	-25.9 %
C_8K	.001	5.35	68.2	39.10	0.86	45.5	42.7	-22.6 %
"	50	4.81 [8]	56.2	"	1.46	26.9	40.2	-16.3 %
C_8Rb	.001	5.65	72.0	85.47	1.53	55.8	42.7	-26.9 %
"	50	5.05 [8]	59.0	"	2.66	32.1	40.2	-18.4 %
C_8Cs	.001	5.94	75.7	132.91	1.88	70.7	42.7	-33.2 %
"	50	5.49 [8]	64.1		4.39	30.3	40.2	- 9.1 %

[1] Molvolumen einer GEV C_xI 2. Stufe: $V_m^{GEV} = x \cdot V_m^{Graph} \frac{I+c}{2c}$

1. Stufe: $= x \cdot V_m^{Graph} \; I_c/c$

[2] American Institut of Physics Handbook
Br_2 , $SbCl_5$: Fester Zustand

[3] Molvolumen des Intercalats : V_m^I = Massenzahl / Dichte

[4] Volumen des Gaphits : $V^{Graph} = x \cdot V_m^{Graph}$
Molvolumen des Graphits : $V_m^{Graph} = 5.338\ cm^3$
Kompressibilität des Graphits : Drickamer et al. 1967

[5] $\Delta V = V_m^{GEV} - (V_m^I + V^{Graph})$

[6] Okamoto

[7] Marinos et al. 1983

[8] Wada 1981

Tab. 6.1: Vergleich des molaren Volumens der untersuchten GEV mit der Summe der Volumina von Intercalat und Graphit für sich alleine genommen. Bei den Alkali-GEV ist dieser Vergleich für Normaldruck und für 50 kbar durchgeführt.

die Summe der Volumina der sie aufbauenden Substanzen. Gemäß dem Prinzip des kleinsten Zwangs (Le Chatelier) muß deshalb bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse an den Akzeptor-GEV eine eventuelle Deintercalation immer in Betracht gezogen werden. Ob eine Deintercalation unter Druck aber wirklich stattfindet, ist davon abhängig, ob der mit der Volumenreduktion verbundene "Energiegewinn" des Gesamtsystems größer ist als der "Energiegewinn", der mit der Einlagerungsreaktion der Akzeptoren verbunden ist.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Akzeptor-GEV der 2. Stufe läßt sich die Frage nach einer eventuellen Deintercalation während eines Druckzyklusses zumindest teilweise über das optische Reflexionsverhalten beantworten: Die Lage der Reflexionskante bei der noch nicht vollständig gesättigten Br_2-GEV in Abb. 5.1 verschiebt sich mit der Sättigung um ca. 5% zu höheren Energien. Die damit verbundene Erhöhung der Dichte der freien Ladungsträger - und somit auch die der Br_2-Konzentration in der GEV - kann somit auf ca. 10% abgeschätzt werden. Da die gesättigte Br_2-GEV eine Verbindung 2. Stufe ist und weil mit dem Erreichen des gesättigten Zustandes auch das Reflexionsminimum bei 0.65 eV verschwindet, muß dieses Reflexionsminimum ein Indiz dafür sein, daß keine Verbindung reiner 2. Stufe vorliegt; Teilbereiche des Kristalls müssen noch eine Verbindung 3. Stufe bilden.

Diese experimentellen Beobachtungen bestätigen die theoretischen Vorstellungen von Blinowski et al. (1980) und von Blinowski und Rigaux (1980), welche für eine Akzeptor-GEV der

2. Stufe ein charakteristisches Reflexionsminimum bei 0.4 eV und für Verbindungen der 3. Stufe ebenfalls ein charakteristisches Reflexionsminimum vorhersagen, welches je nach Intercalat zwischen 0.5 eV und 0.7 eV liegen kann (Hau et al. 1981). Es zeigt sich somit, daß die optische Reflexionsspektroskopie eine empfindliche Methode zur Charakterisierung von Akzeptor-GEV der 2. Stufe ist; Beimengungen einer 3. Stufe von weniger als 10% können leicht detektiert werden.

Sollte während eines Druckzyklusses bei einer Akzeptor-GEV der 2. Stufe eine Deintercalation stattgefunden haben, so müßte das nach der Druckreduktion aufgenommene Reflexionsspektrum eine verminderte Reflektivität bei ungefähr 0.6 eV aufweisen und die Lage der Reflexionskante sollte gegenüber dem Anfangsspektrum zu kleineren Energien verschoben sein. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die "Endspektren" der $FeCl_3$- und $SbCl_5$-GEV so könnte bei diesen Verbindungen eine Deintercalation unter Druck stattgefunden haben. Es existieren jedoch auch andere Erklärungsmöglichkeiten, die die Nichtreversibilität im optischen Verhalten bei diesen Verbindungen erklären können; darauf soll jedoch erst weiter unten eingegangen werden. An dieser Stelle soll nur noch festgestellt werden, daß falls die beobachteten Nichtreversibilitäten einzig und allein auf Deintercalation zurückzuführen sind, nicht mehr als 10% der Akzeptoren die GEV verlassen haben können. Dies läßt sich aus der Verschiebung der Reflexionskanten abschätzen. Nach Druckreduktion kann also immer noch von einer Verbindung der 2. Stufe gesprochen werden.

Die dominante ramanaktive Mode im kristallinen Br_2 ist die intramolekulare Br-Br Streckschwingung bei ungefähr 300 cm^{-1}. Diese Frequenz liegt beim freien Br_2-Molekül bei 323 cm^{-1} und im flüssigen Br_2 bei ungefähr 315 cm^{-1}. Die Differenzen erklären sich daraus, daß im festen Br_2 die intermolekularen Bindungen einen kovalenten Anteil besitzen, wodurch die intramolekularen Bindungen etwas schwächer werden. Unter Normalbedingungen bilden die Br_2-Moleküle im C_8Br eine kommensurable Überstruktur, wobei die intramolekulare Br-Br Schwingungsfrequenz bei 243 cm^{-1} liegt. Gleichzeitig mit der Intercalation vergrößert sich der intermolekulare Br-Br Abstand von 2.29 Å im festen Brom (-23'C) auf 2.34 Å (Heald u. Stern 1978). Bei der Br_2-GEV der 3. Stufe setzt bei 335$\pm$10 K (4. Stufe: 353$\pm$10 K) ein Phasenübergang in eine inkommensurable Struktur ein. Dabei verändert sich die Lage der Br-Br Streckschwingung kaum. Ab 345 K setzt dann ein kontinuierliches Schmelzen in der Br_2-Intercalatschicht ein, wobei dieser Phasenübergang bei 380 K beendet ist. Bei dem Übergang von der inkommensurablen Struktur bei 345 K in die flüssige Struktur bei 380 K verschiebt sich die Br-Br Streckschwingungsfrequenz von 243 cm^{-1} nach ungefähr 260 cm^{-1} (Erbil et al. 1982) und die Halbwertsbreite der Linie wird dabei kleiner. Diese Verschiebung ist ungefähr genauso groß, wie die beim Übergang vom festen zum flüssigen Brom. Sie erklärt sich daraus, daß in der ungeordneten Phase der gerichtete kovalente Anteil an den intermolekularen WW kleiner wird und daß damit die intramolekularen Bindungen stärker

werden. Die kleinere Halbwertsbreite in der ungeordneten Phase läßt sich zum einen mit den geringer gewordenen WW eines Br_2-Moleküls mit seinen Nachbarn erklären, zum anderen dürfte aber auch das sogenannte "motional narrowing" eine Rolle spielen. Dies alles legt folgende Interpretation der Ramanspektren aus Abb. 5.3 nahe: Bei 2 kbar bilden die Br_2-Moleküle im Graphit eine kommensurable Überstruktur, bei der die Br-Br Streckschwingung bei 243 cm^{-1} liegt. Bei der Messung heizt der Laser jedoch die Probe leicht auf, weshalb die Br_2-Moleküle in Teilbereichen des Kristalls eine flüssige Struktur bilden, in der die Schwingungsfrequenz bei 260 cm^{-1} liegt. Mit der leichten Druckerhöhung auf 4.5 kbar wird die geordnete Phase - wie auch im reinen Brom - stabiler, weshalb nur noch eine Linie bei 245 cm^{-1} vorhanden ist. Bei weiterer Druckerhöhung auf 9 kbar findet ein Phasenübergang in der Intercalatschicht statt, bei dem die Br_2-Moleküle ihre kommensurable Anordnung zu den benachbarten C-Ebenen verlieren. In Analogie zu dem oben erwähnten temperaturinduzierten Phasenübergang würde man für einen solchen druckinduzierten Übergang ebenfalls eine Verschiebung der Linie zu höheren Energien (267 cm^{-1}) und eine Verringerung der Halbwertsbreite erwarten. Der Phasenübergang bei 9 kbar kann nicht mit einem Stufenübergang oder einer Deintercalation, welche einen Stufenübergang nach sich ziehen würde, verbunden sein, da ansonsten die Graphitmode in Abb. 5.3 erstens eine Doppelstruktur aufweisen müßte und zweitens die Linie auch nicht bei 1615 cm^{-1} liegen dürfte (siehe z.B. Dresselhaus u. Dressel-

aus 1981). In eine GEV mit einer Stufenzahl größer als 2 sind nämlich zwei Typen von Graphitschichten unterscheidbar: C-Ebenen, die an eine I-Schicht angrenzen zeigen eine andere Schwingungsfrequenz als solche C-Ebenen die nur an Graphitschichten angrenzen.

Die Ursache für den Phasenübergang könnte folgende sein: In der C_8Br-GEV der 2. Stufe liegt eine C_4..-Ebenenstöchiometrie vor. Jedes Br_2-Molekül in der GEV hat somit einen Flächenbedarf von 4 Graphitwaben, also 4* 5.24 $Å^2$ = 21.0 $Å^2$. Im festen Br_2-Kristall mit seiner geschichteten orthorhombischen Struktur (Wykoff 1964) hat ein Br_2-Molekül jedoch nur einen Flächenbedarf von 19.9 $Å^2$, weshalb die Br_2-Moleküle in der GEV vergleichsweise locker gepackt sein müssen (s. a. Anhang A.5). Eine plausible Druckreaktion der Br_2-Moleküle zwischen den Graphitebenen wäre, wenn diese versuchten, die "Leerräume" zwischen ihnen auszufüllen. Dabei muß dann aber die kommensurable Überstruktur verloren gehen.

Der Verlauf der bisherigen Diskussion hat bestätigt, daß bei den untersuchten Akzeptor-GEV auch unter Druck noch von einer Verbindung der 2. Stufe ausgegangen werden kann. Weiterhin haben die Experimente gezeigt, daß die untersuchten GEV unter Druck alle ein ähnliches optisches Verhalten zeigen. Es liegt deshalb nahe zu testen, welche Vorhersagen das Blinowski-Modell für das optische Verhalten von Akzeptor-GEV der 2. Stufe unter Druck macht: Bei den die DF bestimmenden Parametern würde man eine starke Druckabhängigkeit lediglich bei der WW γ_1 zwischen benachbarten C-Ebenen erwarten: Die Interebenen-

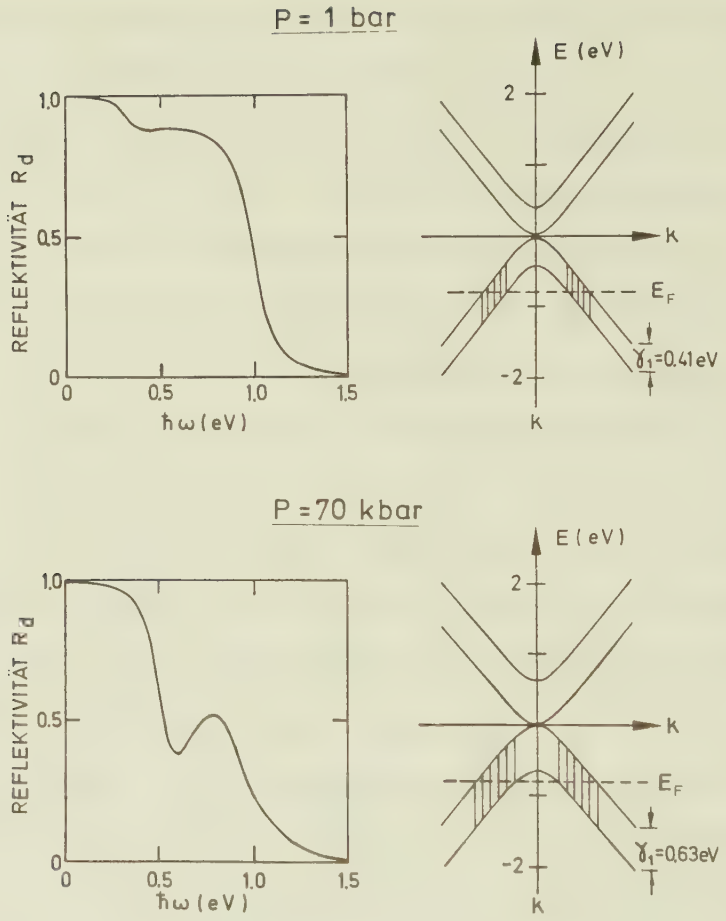


Abb. 6.1: Einfluß der unter Druck anwachsenden Intraebenen-WW γ_1 auf das optische Reflexionsverhalten einer Akzeptor-GEV der 2. Stufe. Mit γ_1 wächst die kombinierte Zustandsdichte für diesen Interbandübergang an.

abstände c und I_c verringern sich im Druckbereich bis 30 Kbar nur um ca. 5%; der Intraebenenabstand b ist nahezu druckunabhängig, weshalb auch γ_0 als konstant angesehen werden kann. Da sich in den Experimenten das Reflexionsminimum bei ca. 1 eV unter Druck kaum verschiebt, ist die Dichte der freien Ladungsträger und damit auch der Ladungsübertrag in erster Näherung druckunabhängig; Formel 3.2(8) besagt, daß unter dieser Voraussetzung auch E_f konstant sein muß. Im oberen Teil von Abb. 6.1 ist ein theoretisches Reflexionsspektrum für eine typische Akzeptor-GEV der 2. Stufe und die dazu gehörige Struktur der Bänder am K-Punkt der BZ gezeigt. Verändert man in der theoretischen DF den Parameter für die Interebenen-WW von γ_1 = 0.4 eV auf γ_1 = 0.63 eV, ergibt sich das im unteren Teil der Abb. 6.1 gezeigte Reflexionsspektrum. Der Vergleich mit den experimentellen Spektren zeigt, daß allein diese Vergrößerung von γ_1 den wesentlichen Effekt des Drucks auf das optische Verhalten der Akzeptor-GEV beschreiben kann. Die Verschiebung des niederenergetischen Reflexionsminimums erklärt sich aus dem Anwachsen von γ_1 mit dem kleiner werdenden Graphit-Interebenenabstand. Die mit dem Druck anwachsende Intensität des Reflexionsminimums erklärt sich aus der mit γ_1 ebenfalls anwachsenden kombinierten Zustandsdichte für die γ_1-Interbandübergänge.

Das Blinowski-Modell für Akzeptor-GEV der 2. Stufe scheint also das optische Reflexionsverhalten der untersuchten Akzeptor-GEV unter Druck beschreiben zu können. Es ist deshalb gerechtfertigt, Anpassungsrechnungen durchzuführen, bei denen

die Parameter, welche das theoretische Reflexionsvermögen bestimmen, mittels eines "least-square" Verfahrens so ermittelt werden, daß die Theorie das Experiment jeweils optimal beschreibt. Aus der Druckabhängigkeit der so berechneten Fitparameter können dann neue Erkenntnisse gewonnen werden.

Zur Berechnung der theoretischen Reflektivität wurde von der in Abschnitt 3.2 beschriebenen modifizierten Form der DF von Blinowski et al. ausgegangen. Der Abstand c zweier direkt benachbarter Graphitebenen als Funktion des Drucks wurde den Kompressibilitätsmessungen am Graphit von Drickamer et al. (1966) entnommen. Die Druckabhängigkeit des Interebenenabstandes zweier C-Atome (b=1.42 Å) ist in dem Druckbereich bis 100 kbar kleiner als 1 % und durfte somit vernachlässigt werden. Dementsprechend wurde auch die Interebenen-WW γ_0 zweier benachbarter C-Atome konstant gleich 3.16 eV gesetzt, welches der Wert im reinen Graphit (Dresselhaus und Dresselhaus 1981) ist. Der genaue Wert von γ_0 ist für den "Fit" relativ unkritisch, da diese Größe nur in den "Korrekturterm" der Formel 3.2(14) eingeht. Das ε_∞, welches im reinen Graphit 4.4 beträgt, wurde in den $SbCl_5$- und $FeCl_3$-GEV 5.0 gesetzt und 5.5 in der BR2-GEV; die zusätzlichen Beiträge berücksichtigen z. B. die Polarisierbarkeiten der Intercalatspezies. Die Druckabhängigkeit des Abstandes I_c konnte beim $C_{24}SbCl_5$ im Bereich bis 30 kbar den Röntgenmessungen von Okamoto entnommen werden (Abb. 2.10); die Werte bei höheren Drücken wurden durch Extrapolation gewonnen. Da für die $FeCl_3$- und Br_2-GEV keine Kompressibilitätsmessungen existieren, mußte

	I_c (Å)		
	1 bar	50 kbar	100 kbar
$C_{16}Br_2$	10.39	9.7	9.5
$C_{24}SbCl_5$	12.76	12.0	11.8
$C_{13.2}FeCl_3$	12.80	12.2	12.0

Tab. 6.2: Abgeschätzte Druckabhängigkeit der Identitätsperiode I_c für die untersuchten Akzeptor-GEV der 2. Stufe. Erläuterungen siehe Text.

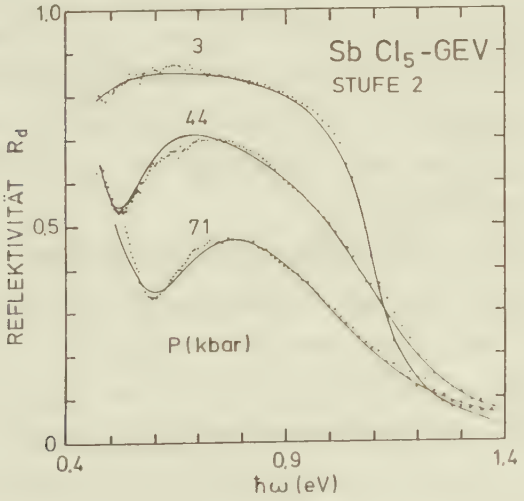


Abb. 6.2: Ergebnis der Anpassungsrechnung des theoretischen Reflexionsverhaltens an die experimentellen Spektren am Beispiel des $C_{24}SbCl_5$.

deren $I_c(P)$ aus den Messungen an der $SbCl_5$-GEV abgeschätzt werden; Tabelle 6.2 gibt die benutzten Werte für I_c bei 50 kbar und 100 kbar an. Die Wahl von I_c erwies sich bei den Rechnungen jedoch als unproblematisch, so daß Fehler in diesem Parameter das Endergebnis kaum beeinflussen. Als Parameter zur Bestimmung des theoretischen Reflexionsvermögens der Akzeptor-GEV der 2. Stufe verbleiben somit noch die Fermienergie E_f, die Interebenen-WW γ_1, die Halbwertsbreite Γ für den γ_1-Interbandübergang und die Streuzeit der freien Ladungsträger τ.

Abb. 6.2 zeigt das Ergebnis der Anpassungsrechnung am Beispiel einer Meßreihe am $C_{24}SbCl_5$. Man erkennt, daß die modifizierte Blinowski-DF für Akzeptor-GEV der 2. Stufe das Experiment gut beschreiben kann. Dies ist eine weitere Bestätigung für die Annahme, daß auch unter Druck von einer Verbindung 2. Stufe gesprochen werden darf. Im folgenden soll nun das Verhalten der einzelnen Fitparameter als Funktion des Drucks diskutiert werden.

Abb 6.3 zeigt das Ergebnis der Anpassungsrechnungen für den Fitparameter γ_1. Unabhängig von der speziellen Verbindung nimmt γ_1 als Funktion des Drucks linear zu: Bei Normaldruck ergibt sich ein Wert von (0.41 ± 0.03) eV und bei 70 Kbar ist γ_1 um 54 % auf 0.63 eV angewachsen. Bei Druckreduktion verhält sich γ_1 reversibel und zeigt keine Hysterese. Der Wert von γ_1 bei Normaldruck ist in guter Übereinstimmung mit dem in reinem Graphit, der dort (0.39 ± 0.01) eV beträgt (siehe z.B. Dresselhaus u. Dresselhaus 1981). Analysiert man

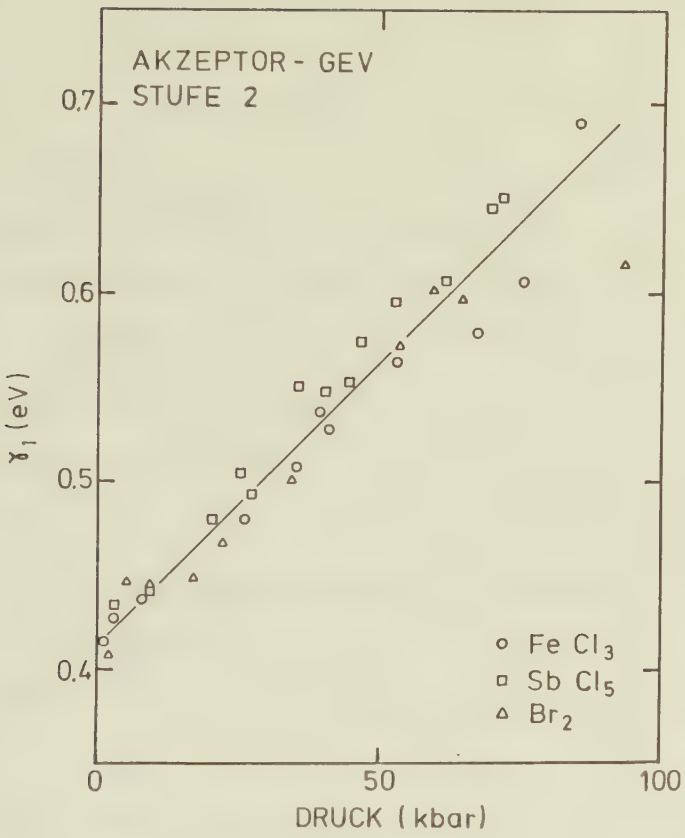


Abb. 6.3: Druckabhängigkeit des Fitparameters γ_1 für die γ_1-Absorption in den Br_2-, $SbCl_5$- und $FeCl_3$-GEV der 2. Stufe.

γ_1 als Funktion des Abstandes c zweier C-Ebenen im Graphit, so ergibt sich eine Abstandsabhängigkeit von

$$\gamma_1 \sim c^{-4.5} \qquad 6.1(1)$$

Dieses Potenzverhalten ist mit einer Van-Der-Waals-Bindung zwischen den C-Ebenen konsistent, so daß sich die Druckabhängigkeit von γ_1 in einem "vernünftigen" Rahmen bewegt. Zusammen mit dem Ergebnis, daß γ_1 unabhängig vom speziellen Intercalat ist, stellt dies einerseits eine Bestätigung des Blinowski-Modells dar und andererseits wird erneut die Annahme gerechtfertigt, auch unter Druck noch von einer Verbindung der 2. Stufe auszugehen.

Im Vergleich zu den Veränderungen in γ_1 zeigt der Fitparameter E_F eine wesentlich kleinere Druckabhängigkeit (Abb. 6.4): Beim $\underline{C_8Br}$ ergeben sich im Bereich bis 10 kbar keine signifikanten Veränderungen in der Lage von E_F. Bei höheren Drücken beginnt E_F dann abzusinken und bei 70 kbar ist E_F = 0.72 eV; dies entspricht einer Verringerung von 14% . Läßt man den Druck dann wieder auf 10 kbar nach, so erhöht sich E_F zwar wieder etwas, erreicht aber den Anfangsswert von 0.82 eV nicht. Erst wenn der Druck so klein wird, daß das die Probe umgebende Brom wieder "fast flüssig" wird, ist vollkommene Reversibilität erreicht. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das $\underline{C_{24}SbCl_5}$. Im Unterschied zum C_8Br ist die Lage von E_F jedoch probenabhängig. Ab ca. 20 kbar beginnt sich die Fermienergie zu kleineren Werten zu verschieben. Bei der

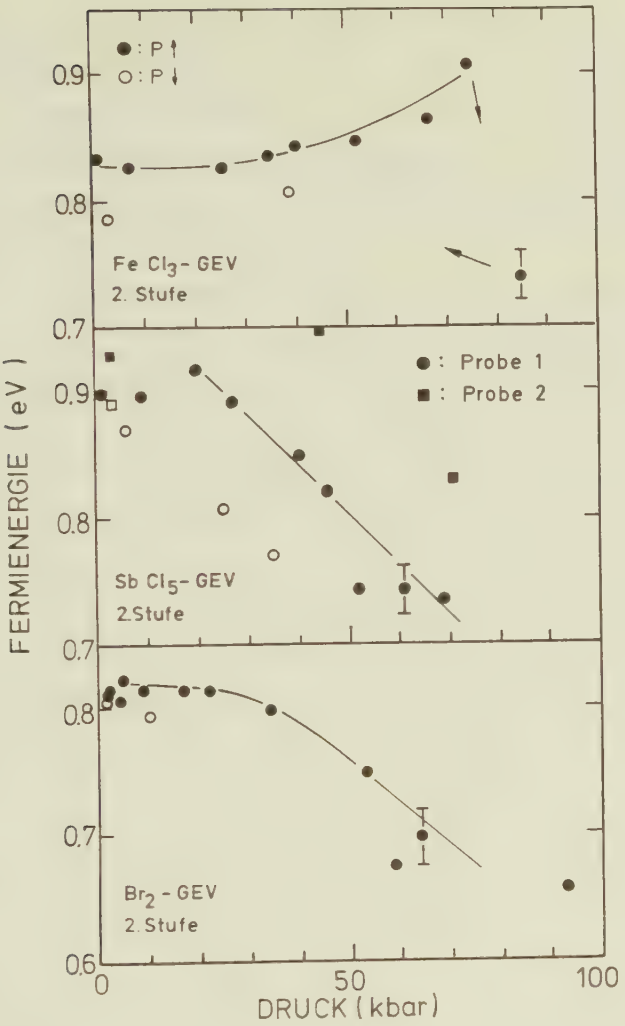


Abb. 6.4: Druckabhängigkeit des Fitparameters E_F für die Fermienergie in den Br_2-, $SbCl_5$- und $FeCl_3$-GEV der 2. Stufe.

mit (1) bezeichneten Probe sinkt sie von 0.9 eV bei Normaldruck auf 0.76 eV bei 70 kbar. Auch in der $SbCl_5$-GEV ist der Druckeffekt auf E_F nur teilweise reversibel. In der $FeCl_3$-GEV der 2.Stufe hingegen wächst E_F von 0.83 eV bei Normalbedingungen auf 0.89 eV bei 70 kbar an, was einer Erhöhung von 7 % entspricht. Druckerhöhung von 75 kbar auf 85 kbar läßt E_F dann drastisch absinken. Bei Druckreduktion ist der Druckeffekt wiederum nur teilweise reversibel.

Ein Grund dafür, daß bei allen Proben E_F nach dem Druckzyklus unter dem Ausgangswert liegt, könnte eine teilweise Deintercalation sein. Das Absinken von E_F unter Druck kann aber nicht allein mit einer Deintercalation erklärt werden. Wenn die Akzeptor-Moleküle unter Druck nämlich einmal die GEV verlassen haben und in das Druckübertragungsmedium übergegangen sind, so ist es höchst unwahrscheinlich, daß dieselben Moleküle bei Druckreduktion aus dem Druckübertragungsmedium heraus wieder eingelagert werden können. Dies wäre aber notwendig, um die teilweise Reversibilität zu erklären. Das Anwachsen von E_F in der $FeCl_3$-GEV bis zu einem Druck von 75 kbar widerspricht auch einer Deintercalation. Einer Druckabhängigkeit der Intraebenen-WW γ_0 (siehe Formel 3.2(8)) kann die Veränderungen von E_F bei den Akzeptor-GEV ebenfalls nicht erklären. Wäre γ_0 nämlich eine Funktion des Drucks, so sollten die druckinduzierten Verschiebungen von E_F - analog zu $\gamma_1(P)$ - unabhängig vom Intercalat sein, da γ_0 eine WW inneralb des "Graphits" ist. Dies steht aber in Widerspruch zu Abb. 6.4, denn dort zeigt E_F unter Druck einmal eine Tendenz

zu kleineren Energien ($SbCl_5$, Br_2) und ein anderes mal eine Tendenz zu höheren Energien ($FeCl_3$). Zur Erklärung des Verhaltens von E_F unter Druck müssen somit auch druckinduzierte Vorgänge innerhalb der jeweiligen Akzeptorschicht herangezogen werden. Im folgenden sollen deshalb denkbare Druckreaktionen innerhalb der Intercalatschichten diskutiert werden:

Bis zu einem Druck von ca. 10 kbar ist im C_8Br E_F = 0.82 eV. Detaillierte Modelle für den Mechanismus des Ladungsübertrags im C_8Br existieren bislang nicht. Über einen Vergleich verschiedener intramolekularer Br-Br Bindungsabstände läßt sich jedoch ein Gefühl für den Mechanismus und den Betrag des Ladungstransfers gewinnen: Der intramolekulare Br-Br Abstand von auf Graphit adsorbierten Br_2 beträgt 2.34 Å (Heald u. Stern 1978), wobei Erbil et al. (1982) davon ausgingen, daß dieser Abstand auch in der GEV gilt. Da die Anordnung der Br_2 Moleküle im C_8Br ähnlich der im festen Brom ist (s. Abschnitt 2.2), ist der intramolekulare Br-Br Abstand in der GEV mit dem im kristallinen Brom zu vergleichen (2.29 Å bei -23.5 °C; Wyckoff 1964). Die mit der Einlagerungsreaktion offensichtlich stattfindende Aufweitung des kovalenten Br-Br Bindungsabstandes ist mit dem Ladungsübertrag bei der Reaktion erklärbar: Die zusätzlichen Elektronen auf einem Br_2-Molekül besetzen antibindende Zustände.

Das empirische Bindungsgradzahl-Konzept von Pauling erlaubt es, die Größenordnung der Bindungsaufweitung bei der Intercalation durch den Ladungsübertrag abzuschätzen. Nach Pauling (1968) ist der Einfachbindungsradius des Br-Atoms 1.19 Å. Die Bindungsgradzahl für das Br_2-Molekül im Brom-Kristall n(Kr) ergibt sich mit der von Pauling angegebenen empirischen Formel

$$d_n = d_1 - 0.71 \cdot \log n/\text{Å} \qquad 6.1(2)$$

zu n(Kr) = 1.34. Dabei ist d_1 = 2 x 1.19 Å = 2.38 Å der Einfachbindungsabstand zweier Br-Atome. Dem Br_2-Molekül in der GEV müßte man mit dieser Formel die Bindungsgradzahl n(GEV) = 1.14 zuordnen. Es ergibt sich also eine Differenz von 0.20 Elektronen pro Br_2-Molekül. Interpretiert man nun diese 0.20 Elektronen pro Br_2-Molekül als Ladungstransfer f, so würde sich über der Formel 3.2(8) mit γ_o = 3.16 eV eine Fermienergie von 0.82 eV ergeben. Die Übereinstimmung mit dem optisch ermittelten Wert ist überraschend gut.

Eine Erklärungsmöglichkeit für das Absinken von E_F ab ca. 10 kbar wäre, daß mit dem Übergang in die ungeordnete Phase kein "Leerraum" mehr zwischen den Br_2-Molekülen vorhanden ist. Unter noch höherem Druck wird dann der intramolekulare Br-Br Bindungsabstand zusammengedrückt. Damit sich das Br_2-Molekül aber weiterhin in einem Gleichgewichtszustand befinden kann, muß es seine Bindungsgradzahl erhöhen. Damit würden antibindende Zustände entleert und die darin befindlichen Elektronen an das Graphit zurückgegeben. Wegen des verringerten Ladungsaustauschs müßte E_F damit absinken.

Bei der $\underline{C_{24}SbCl_5\text{-GEV}}$ der 2. Stufe liegen die Verhältnisse komplizierter als im C_8Br, da das $SbCl_5$-Molekül bei der Intercalation nicht seine Identität beibehält. Falls das Gleichgewicht dieser Reaktion 2.2(1) vollständig auf der rechten Seite läge, würde man einen Ladungsübertrag von 0.67 Elektronen pro $SbCl_5$-Molekül erwarten. Der in den Anpassungsrechnungen ermittelte Fitparameter E_F weist hingegen - je nach Probe - auf einen Ladungsübertrag von nur 0.36 bis

0.40 Elektronen pro $SbCl_5$-Molekül hin. Daraus läßt sich schließen, daß das Gleichgewicht der Reaktion 2.2(1) nicht vollständig auf der rechten Seite liegt. Diese Vermutung ist in Übereinstimmung mit neueren Mößbauermessungen an dieser Verbindung (Voss et al. 1984) die neben $SbCl_6^-$ und $SbCl_3$ Spezies auch $SbCl_5$ Moleküle zwischen den C-Schichten beobachteten. Weiterhin scheint die Lage des Gleichgewichtes probenabhängig zu sein, da E_F probenabhängig ist.

Unter Druck beobachtet man - wie auch beim C_8Br - ein Absinken der Fermienergie. Dies beginnt bei ca. 20 kbar. Im gleichen Druckbereich wird auch die Kompressibilität des $C_{24}SbCl_5$ plötzlich kleiner (Abb. 2.10). In Analogie zum C_8Br, in dem die Intercalatspezies ja auch nur durch Van-Der-Waals-Kräfte miteinander verbunden sind, könnte das Abknicken der Fermienergie mit einem Übergang in eine ungeordnete Phase verknüpft sein. In diesem Zusammenhang ist es von Bedeutung, daß im $C_{24}SbCl_5$ bereits ein temperaturinduzierter Phasenübergang in eine diskommensurable Phase bei 185 K bekannt ist (Timp et al. 1982).

Eine Druckabhängigkeit des Gleichgewichtes der Reaktion 2.2(1) könnte eine Erklärung für das Absinken von E_F geben. Eine andere Erklärungsmöglichkeit für das Absinken von E_F liefern optische Absorptionsmessungen am Cs_2SbCl_6 von Chiu und Drickamer (1973). Wie auch in der GEV liegen im Cs_2SbCl_6 die Sb-Atome sowohl in einem dreiwertigen, als auch in einem fünfwertigen Zustand vor. Die Messungen ergaben nun, daß die Sb-Atome unter Druck eine Tendenz zu einem Va-

lenzübergang in einen vierwertigen Zustand zeigen. Sollte sich das Antimon im $C_{24}SbCl_5$ ähnlich wie im Cs_2SbCl_6 verhalten, so wäre eine "Chloraustausch- Reaktion" gemäß der Gleichung

$$SbCl_6^- + 2\,SbCl_3 - e \rightarrow 3\,SbCl_4 \qquad 6.1(3)$$

vorstellbar. Mit dieser Reaktion wäre eine Verringerung des Ladungsaustausches zwischen Intercalat und Graphit verbunden und somit also auch ein Absinken von E_F.

Im Gegensatz zu der Br_2-GEV und der $SbCl_5$-GEV sind die Intercalatspezies in der $FeCl_3$-GEV untereinander über starke kovalente Bindungen verbunden. In Übereinstimmug mit dem Experiment läßt dies erwarten, daß in der $FeCl_3$-GEV Druck nur einen kleineren Einfluß auf die Intercalat-Ebenenstruktur hat. Bei kleinem Druck liegt die Fermienergie bei 0.83 eV, was einem Ladungsübertrag von ca. 0.17 Elektronen pro $FeCl_3$-Molekül entsprechen würde. Bis zu einem Druck von 80 kbar scheint sich der Ladungsübertrag dann leicht zu erhöhen. Für den Mechanismus des Ladungsübertrags existieren verschiedene Vorstellungen (siehe Abschitt 2.2). Wären Leerstellen für den Ladungstransfer verantwortlich, so müßten unter Druck zusätzliche Leerstellen im $FeCl_3$-"Riesenmolekül" produziert werden, wobei einige Fe-Atome die GEV zu verlassen hätten. Wegen der teilweisen Reversibilität müßten nach Druckreduktion diese Fe-Atome auch teilweise wieder in das "Riesenmolekül" eingebaut werden. Dies ist ein äußerst unwahrscheinlicher Vorgang.

Falls zweiwertige Fe-Atome im $FeCl_3$-"Riesenmolekül" für den Ladungstransfer verantwortlich sind, so könnte ein druckinduzierter Valenzübergang des Eisen in Richtung auf einen zweiwertigen Zustand das Verhalten von E_F erklären. Dabei müßte dann kein Atom die GEV verlassen. Für dieses Vorstellungen spricht auch, daß bereits Verbindungen mit dreiwertigem Eisen bekannt sind, bei denen die Fe-Atome unter Druck einen kontinuierlichen Übergang zu einem zweiwertigen Zustand durchlaufen (Drickamer und Frank 1973).

Neuere Mößbauer-Messungen an der $FeCl_3$-GEV der 2. Stufe (Prietsch et al 1984) unterstützen diese Vermutung. Es zeigte sich nämlich, daß (19 $\pm$ 2) % aller Fe-Atome in der GEV sich in einem zweiwertigen Zustand befinden. Der sich daraus ergebende Ladungsübertrag von 0.19 $\pm$ 0.02 Elektronen pro $FeCl_3$-Molekül ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem weiter oben aus E_F berechneten Wert von 0.17. Aufgrund dieser guten Übereinstimmung kann man die Fe^{2+} Konzentration in der GEV bei 80 kbar zu ca. 20% abschätzen. Das Anwachsen der Fe^{2+} Konzentration im $FeCl_3$-"Riesenmolekül" zwischen den C-Ebenen über eine kritische Konzentration könnte die Ursache für den plötzlichen Abfall von E_F bei 85 Kbar sein.

Bei der Diskussion der Abhängigkeit von E_F als Funktion des Druckes konnten bei jeder der untersuchten Akzeptor-GEV Vorgänge innerhalb der Intercalatschichten angeführt werden, welche dieses Verhalten plausibel machen konnten. Die nicht vollständige Reversibilität der druckinduzierten Vorgänge in diesen GEV könnte mit einer Deintercalation zusammenhängen

oder aber auch damit, daß die Vorgänge innerhalb der Intercalatschichten nicht vollständig reversibel sind. Die Verringerung der Reflektivität müßte dann mit einer kürzeren Streuzeit der freien Ladungsträger nach Druckreduktion erklärt werden; dies wäre verständlich, wenn nach der Druckreduktion durch die nicht vollständige Reversibilität in der Intercalatschicht ein Phasengemisch vorliegt.

Die bei den Anpassungsrechnungen ermittelten Fitparameter für die Streuzeit der freien Ladungsträger (τ) und für die Halbwertsbreite der γ_1-Absorption (Γ) streuten vergleichsweise stark, so daß eine detailliertere Diskussion nicht erfolgen soll. Es sei lediglich erwähnt, daß der Parameter τ bei Normaldruck unabhängig vom speziellen Intercalat in der Größenordnung von $1.5 \cdot 10^{-14}$ s liegt und daß dieser Parameter bei allen untersuchten Akzeptor-GEV unter Druck eine Tendenz zu kleineren Werten aufweist. Bei Druckreduktion geht τ dann nicht auf den Ausgangswert zurück, sondern wird eher noch kleiner. Der Parameter für die Halbwertsbreite Γ ist in der $FeCl_3$-GEV bis zu einem Druck von 75 kbar nahezu konstant gleich (0.09 $\pm$ 0.02) eV; bei Druckerhöhung auf 85 kbar verdoppelt er sich nahezu. In der Br_2- und $SbCl_5$-GEV liegt die Halbwertsbreite bei Normaldruck ebenfalls bei ca. 0.1 eV. Unter Druck jedoch zeigt dieser Parameter eine Tendenz zu höheren Werten. Bei 70 kbar liegt er in der Br_2-GEV bei ca. 0.2 eV und in der $SbCl_5$-GEV bei ca. 0.3 eV. In den Reflexionsspektren spiegelt sich diese Unterschiedlichkeit darin wider, daß die γ_1-Absorption in der $FeCl_3$-GEV relativ

scharf ist und auch unter Druck scharf bleibt.

6.2 Alkali-GEV unter Druck

Im Gegensatz zu den Akzeptor-GEV ist bei den Alkali-GEV keine druckinduzierte Deintercalation zu erwarten (Tabelle 6.1). Bei Normaldruck ist das Volumen der Alkali-GEV der 1. Stufe um ca 25 % geringer als die Summe der Volumina der Ausgangsmaterialien. Das Verhalten dieser Volumendifferenz unter Druck läßt sich über die Volumenkompressibilität des Graphits (Drickamer et al. 1966), die Volumenkompressibilität der Alkalimetalle (American Institute of Physics Handbook 1972) und die Kompressionsmoduln für die GEV (Marinos et al. 1983, Wada 1981) abschätzen. Selbst wenn keine druckinduzierte Verdichtung innerhalb der Intercalatschichten der GEV berücksichtigt wird, ist bei 50 kbar das Volumen der GEV immer noch wesentlich kleiner als die Summe der Volumina der Ausgangsmaterialien. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs kann somit eine Deintercalation bei den Experimenten an den Alkali-GEV ausgeschlossen werden.

Die Reflexionsspektren der gesättigten Alkali-GEV unter Druck sollen im folgenden durch Vergleich der Spektren untereinander und durch Vergleich der Spektren mit der in Abschnitt 3.3 entwickelten Theorie diskutiert werden. In Abb 6.5 sind die experimentellen Spektren der gesättigten K-GEV bei 1 kbar,

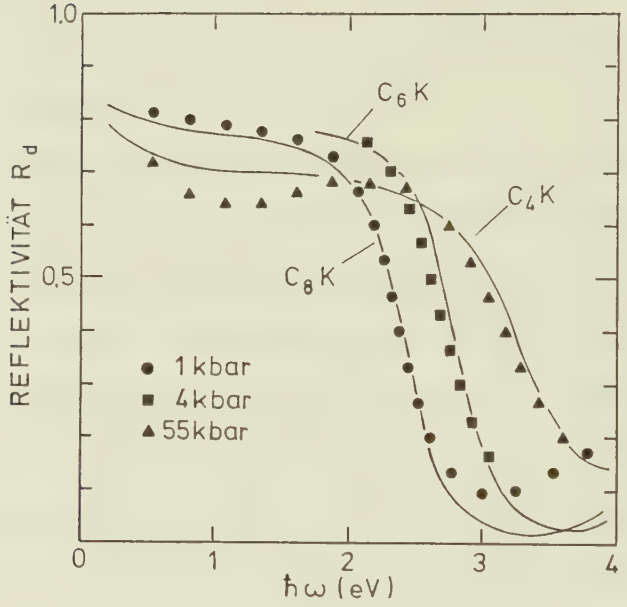


Abb. 6.5: Vergleich des experimentellen Reflexionsverhaltens der gesättigten K-GEV mit dem theoretischen Reflexionsvermögen, so wie es sich bei vollständigem Ladungsübertrag mit dem in Abschnitt 3.3 entwickelten Modell berechnet. C_8 K: E_F = 1.70 eV, $\tau = 2.2\ 10^{-15}$ s; C_6 K: E_F = 1.95 eV, $\tau = 2.2\ 10^{-15}$ s; C_4 K: E_F = 2.28 eV, $\tau = 1.1\ 10^{-15}$ s.

4 kbar und 55 kbar im Vergleich mit den theoretischen Spektren für eine C_8 K, C_6 K und C_4 K Stöchiometrie verglichen. Das theoretische C_8 K Spektrum zeigt die gleiche Kantenlage wie das experimentelle 1 kbar Spektrum. Dies ist in Übereinstimmung damit, daß die gesättigte K-GEV bei 1 kbar eine C_8K-Stöchiometrie aufweist. Das 4 kbar Spektrum zeigt eine ähnliche Kantenlage wie das theoretische C_6K Spektrum und wie das experimentelle C_6Li. Die gesättigte K-GEV sollte also bei 4 kbar eine C_6K Stöchiometrie aufweisen. In dem 55 kbar Spektrum ist die Reflexionskante um ca. 40 % gegenüber dem C_8K Spektrum zu höheren Energien verschoben. Dies läßt auf eine ungefähre Verdopplung der Dichte der freien Ladungsträger schließen. Vergleicht man das 55 kbar Spektrum mit der theoretischen Reflektivität des C_4K, so wird die Vermutung nahegelegt, daß die gesättigte K-GEV bei 55 kbar eine Stöchiometrie nahe C_4K aufweist. Dies ist der erste experimentelle Hinweis dafür vor, daß in den Alkali-GEV Hochdruckphasen existieren, bei denen die Alkaliatome zwischen den C-Ebenen wesentlich dichter gepackt sind als in allen bisher bekannten Donator-GEV. Die Verringerung der Streuzeit könnte damit zusammenhängen, daß bei einer C_4.. Ebenenstöchiometrie die Alkaliatome keine kommensurable, hexagonal dichtest gepackte Überstruktur annehmen können.

Überträgt man die an der K-GEV gewonnenen Erkenntnisse auf die gesättigten Rb-GEV und Cs-GEV unter Druck, so müssen diese Verbindungen bei Drücken oberhalb von 20 kbar eine C_6Rb bzw. eine C_6Cs Stöchiometrie aufweisen. Ein Unterschied zur K-GEV

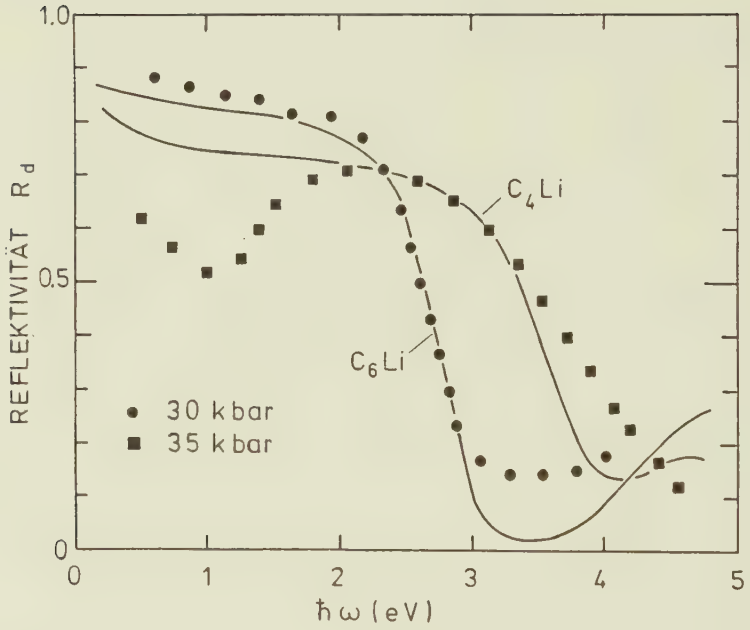


Abb. 6.6: Vergleich des experimentellen Reflexionsverhaltens der gesättigten Li-GEV mit den theoretischen Reflektivitäten, so wie sie sich mit dem in Abschnitt 5.1 entwickelten Modell ergeben. C_6Li: E_F = 1.95 eV, τ = 2.2 10^{-15} s; C_4Li: E_F = 2.28 eV, τ = 1.1 10^{-15} s.

besteht jedoch darin, daß in diesen Verbindungen der Übergang in die C_6.. Ebenenstöchiometrie in zwei Stufen abzulaufen scheint, wobei die Zwischenphase über einen gewissen Druckbereich stabil ist.

In Abb 6.6 sind theoretische und experimentelle Spektren des gesättigten Li-Graphit Systems miteinander verglichen. Bei Normalbedingungen und bis zu einem Druck von 30 kbar zeigt das System eine C_6Li-Stöchiometrie, was sich auch im theoretische C_6Li Reflexionsspektrum widerspiegelt. Bei Druckerhöhung auf 35 kbar verschiebt sich die Reflexionskante um ca. 35 % zu höheren Energien. Die Dichte der freien Ladungsträger sollte somit um ungefähr den Faktor 1.8 anwachsen. Ein Vergleich mit einem theoretischen C_4Li-Spektrum läßt eine Konzentration höher als C_4Li vermuten, wobei eine Stöchiometrie nahe C_3Li in Betracht kommen könnte.

Vergleicht man alle Reflexionsspektren der gesättigten Alkali-GEV mit C_6..-Ebenenstöchiometrie so findet sich in einigen Spektren ein schwaches Reflexionsminimum bei 1.8 eV, welches sich unter Druck zu höheren Energien verschiebt. Bei den gesättigten Alkali-GEV mit C_8.. Ebenenstöchiometrie ist dieses Minimum nicht zu finden. Dies legt die Vermutung nahe, daß es sich bei diesem Reflexionsminimum um eine Interbandabsorption handelt, die für eine C_6..-Ebenenstöchiometrie charakteristisch ist, also auf einem Zonenfaltungseffekt beruht. In der Bandstruktur für das C_6Li (Abb. 3.10) finden sich in der Tat zwischen dem M- und dem Γ-Punkt der zonengefalteten BZ zwei relativ flache und nahezu parallel zueinander

verlaufende Bänder, zwischen denen Interbandübergänge mit einer Energie von ca. 2 eV möglich sein könnten. Bei dem "unteren" Band handelt es sich dabei um das Π^*-Band des Graphits und bei dem "oberen" um das aus den Interebenen-Zuständen aufgebaute Band ("Alkali-Band"). Falls es sich bei dem schwachen Reflexionsminimum tatsächlich um die geschilderten Interbandübergänge handelt, so wären damit erstmals Zonenfaltungseffekte auf die optischen Eigenschaften der GEV nachgewiesen. Es wurde oben bereits erwähnt, daß das schwache Reflexionsminimum bei 1.8 eV nicht bei allen Verbindungen mit C_6.. Stöchiometrie beobachtet werden konnte, was eventuell mit der geringen Intensität dieser Struktur zusammenhängt.

In der Hochdruckphase der gesättigten Li-GEV nimmt die Reflektivität mit dem Druck rapide ab. Im C_4K deutet sich ein solcher Effekt ebenfalls an. Der Ursache dafür könnte folgende sein: Sowohl in einer C_4..- als auch in einer C_3..-Ebenenstöchiometrie können die Alkaliatome bei hexagonal dichtester Packung keine kommensurable Überstruktur bilden. In diesem Fall findet keine Zonenfaltung statt, so daß für Betrachtungen zum elektronischen Verhalten dieser Verbindungen von der Bandstruktur des Graphits (siehe Abb. 3.12) ausgegangen werden kann. Unter der Voraussetzung vollständigen Ladungsübertrags schneidet die Fermienergie die Π^*-Bänder bei Alkali-GEV mit C_3.. oder C_4.. Ebenenstöchiometrie in der Nähe des M-Punktes der BZ, also dort, wo diese Bänder nahezu waagerecht verlaufen. Das Band der Interebenen-Zustände (1+) liegt am M-Punkt etwa 5 eV über den Π^*-Bändern und

verläuft dort ebenfalls nahezu waagerecht. Dies bedeutet, daß an dieser Stelle der BZ durch den Ladungsübertrag ein kritischer Punkt mit hoher kombinierter Zustandsdichte entstanden ist. Da es bekannt ist, daß sich das Band der Interebenen-Zustände mit der Intercalation zu kleineren Energien verschiebt (Posternak et al. 1983 , Fauster et al. 1983), könnten Interbandübergänge am M-Punkt der BZ zwischen Π^*-Band und dem Band der Interebenen-Zustände für die geringe Reflektivität der Li-GEV unter Druck verantwortlich sein. Das sich im C_4K andeutende Reflexionsminimum bei 1.5 eV könnte ebenfalls mit diesen Interbandübergängen zusammenhängen. Das in Abschnitt 3.3 entwickelte Modell kann diese Strukturen nicht wiedergeben, da die zusätzlichen Interbandübergänge nur ganz pauschal über das ε_∞ berücksichtigt wurden.

Bei Normalbedingungen ist eine Na-GEV nur in einer sehr hohen Stufe synthetisierbar. Bei der Interpretation der Reflexionsspektren der gesättigten Na-GEV unter Druck kann deshalb nicht von einer bekannten Stöchiometrie ausgegangen werden. Ein Vergleich der experimentellen Spektren mit der Theorie aus Abschnitt 3.3 und mit den Spektren der anderen GEV bekannter Stöchiometrie aber legt folgende Deutung nahe: Bei 25 kbar zeigt die gesättigte Na-GEV eine Gesamtstöchiometrie zwischen C_8 Na und C_9 Na. Bei 27 kbar liegt dann bereits eine wesentlich höherere Na-Konzentration vor, in der die Stöchiometrie nahe bei C_4Na liegen dürfte. Eine solch hohe Konzentration ist nur in einer GEV der 1. Stufe vorstellbar. Bei Druckreduktion unter 25 kbar verschiebt sich die Reflexions-

kante zu kleineren Energien und flacht ab. Dieses Reflexionsverhalten spiegelt die Tatsache wieder, daß bei Normalbedingungen keine GEV mit hoher Na-Konzentration existiert. Wenn also bei Normaldruck nur eine GEV hoher Stufe und geringer Na-Konzentration darstellbar ist und wenn bei 27 kbar eine GEV der 1. Stufe mit einer Gesamtstöchiometrie nahe C_4Na vorliegt, so muß die Na-Gleichgewichtkonzentration in der GEV und damit auch die kleinst mögliche Stufenzahl eine Funktion des Druckes sein.

Für die Natur des Phasenübergangs bei 25 kbar können somit die folgenden beiden Möglichkeiten in Betracht gezogen werden: (i) Bei 25 kbar liegt eine GEV der 1. Stufe mit einer C_8..-ähnlichen Ebenenstöchiometrie vor. Bei Druckerhöhung auf 27 kbar findet eine Verdichtung innerhalb der Intercalatschicht auf eine C_4..-ähnliche Ebenenstöchiometrie statt. (ii) Bei 25 kbar liegt eine GEV der 2. Stufe mit einer C_4..-ähnlichen Ebenenstöchiometrie vor. Bei Druckerhöhung auf 27 kbar schlägt dann die kleinst mögliche Stufenzahl von 2 nach 1 um, ohne daß damit eine Verdichtung in den Intercalatschichten einhergeht.

Im Verlaufe der bisherigen Diskussion wurde gezeigt, daß in den Alkali-GEV ein vollständiger Ladungsübertrag vorhanden ist, und daß die druckinduzierten Phasenübergänge in den gesättigten Verbindungen auf Verdichtungen innerhalb der Intercalatschichten zurückzuführen sind. Für ein Verständnis der Übergangsdrücke und damit auch der interatomaren WW in der GEV ist die Abhängigkeit des kleinst möglichen Abstandes zweier Alkali-Ionen innerhalb der GEV (a_{GEV}) vom Druck von großer Bedeutung. Dieser Abstand bestimmt sich einerseits aus der Coulomb-Abstoßung

zwischen den Ionen und andererseits aus der Abschirmung dieser Kräfte durch die Elektronen auf den benachbarten C-Ebenen. Ein realistisches Modell zur Berechnung des Gleichgewichtsabstandes zweier Alkali-Ionen in der GEV, welches die aktuelle Ladungsdichteverteilung in der GEV berücksichtigt, ist noch nicht gerechnet worden. Da die p_z-Orbitale der C-Atome die Alkali-Ionen nahezu ringförmig umschließen, sollte die Abschirmung jedoch recht effektiv sein. Dies wird auch durch Modellrechnungen von DiVincenco und Mele (1982) bestätigt.

Der kleinst mögliche Abstand zwischen zwei gleichartig geladenen Ionen (ob nun im Metall oder in der GEV) ist von der gleichen Größenordnung wie die entsprechende Abschirmlänge in dem Festkörper. In Abschnitt 2.2 wurde nun gezeigt, daß die in den Alkali-GEV bei Normaldruck gefundenen Überstrukturen mit den entsprechenden Bindungsabständen im Alkalimetall ($2\ r_M$) konsistent sind. Dies bedeutet, daß die Effektivität der Abschirmung (also auch die Abschirmlängen) zwischen zwei benachbarten Alkali-Ionen im Metall und in der GEV ungefähr gleich ist. In einem ersten, noch groben, empirischen Modell zur Abschätzung von $a_{GEV}(P)$ scheint es deshalb gerechtfertigt zu sein, $a_{GEV}(P=O)$ dem metallischen Bindungsabstand gleichzusetzen und $a_{GEV}(P)$ dann über die Volumenkompressibilitäten der Alkalimetalle (American Institute of Physics Handbook) zu ermitteln; dabei muß man dann natürlich auch die Anisotropie in den Bindungsverhältnissen einer Alkali-GEV berücksichtigen: Zwischen C- und I-Schichten hat man hauptsächlich eine ionische WW; innerhalb einer I-Schicht bestimmen sich Bindungsabstände aus der Effektivität der Abschirmung (typisch metallisches Phänomen) und innerhalb einer C-Ebene hat man sehr starke kovalente Bindungen.

In Abb. 6.7 ist der doppelte Ionenradius und der doppelte metallische Radius der Alkaliatome mit dem Abstand I_c in der GEV der 1. Stufe verglichen. Die drei "Kurven" verlaufen zueinander nahezu parallel und bezüglich der Differenzen gilt:

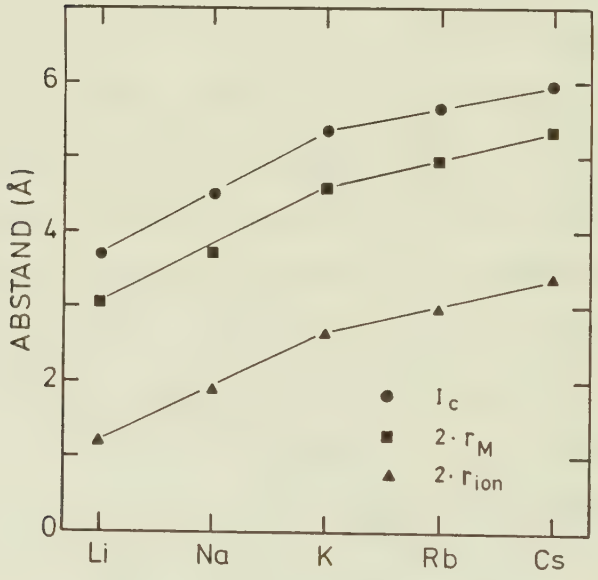


Abb. 6.7: Vergleich von doppeltem Ionenradius und doppeltem metallischen Radius der Alkalimetalle mit der Intercalatschichtdicke in der Alkali-GEV.

$$
\begin{aligned}
I_C - 2 \cdot r_{ion} &\approx (2.6 \pm 0.1)\ \text{Å} \\
I_C - 2 \cdot r_M &\approx (0.7 \pm 0.1)\ \text{Å} \\
2 \cdot r_M - 2 \cdot r_{ion} &\approx (1.9 \pm 0.1)\ \text{Å}
\end{aligned}
\qquad 6.2(1)
$$

Diese Gleichungen legen es nahe, den Alkali-Ionen in den GEV eine effektive Höhe von $2^* r_{Ion}$ und dem Rumpfgitter einer C-Ebene eine effektive Höhe von 0.7 Å zuzuordnen. Die Valenzelektronen hätten dann alle gemeinsam eine effektive Höhe von 1.9 Å, unabhängig davon, ob man sie den Alkaliatomen oder den C-Atomen zuschlägt.

Bei dichtester Packung der Alkaliatome zwischen den C-Ebenen mit dem nächstnachbar Abstand $a_{GEV}(P)$ ergibt sich der Flächenbedarf pro Alkaliatom zu

$$F^{GEV}(p) = \frac{3 \cdot \sqrt{3}}{2} \cdot a_{GEV}^{\ 2}(p) \qquad 6.2(2)$$

Um das Volumen V(P) eines Alkaliatoms in der GEV zu bestimmen, muß dem Alkaliatom eine effektive Höhe h_{eff} zugeordnet werden.

$$V^{GEV}(p) = F^{GEV}(p) \cdot h_{eff}(p) \qquad 6.2(3)$$

Wie weiter oben gezeigt wurde, hat man in der Wahl von h_{eff} zunächst eine gewisse Freiheit. Diese Freiheit läßt sich für den Ansatz nutzen, daß man die Volumenkompressibilität eines Alkaliatoms in der GEV gleich der im Alkalimetall setzt.

$$\frac{V^{GEV}(p)}{V^{GEV}(0)} = \frac{V^{M}(p)}{V^{M}(0)} \qquad 6.2(4)$$

Mit diesem Ansatz ergibt sich:

$$a_{GEV}^{2}(p) \cdot h_{eff}(p) = a_{GEV}^{2} \cdot h_{eff}(0) \cdot \frac{V^{M}(p)}{V^{M}(0)} \qquad 6.2(5)$$

Da die Volumenkompressibilität der Alkalimetalle wesentlich höher als die der Alkali-GEV ist, läßt sich die Druckabhängigkeit von h_{eff} in erster Näherung vernachlässigen. Dies bedeutet, daß sich die Alkaliatome im wesentlichen nur parallel zu den C-Ebenen komprimieren lassen. Dies spiegelt die Anisotropie der Bindungsverhältnisse in der GEV wider: die senkrecht zu den C-Ebenen vorhandenen ionischen Bindungen sind wesentlich "härter" als die Bindungen parallel zu den C-Ebenen, die einen "metallischen" Charakter haben. Damit ist gemeint, daß sich die Bindungsabstände aus der Effektivität der Abschirmung bestimmen. Es ergibt sich somit:

$$a_{GEV}(p) = 2 \cdot r_{M} \cdot \sqrt{\frac{V^{M}(p)}{V^{M}(0)}} \qquad 6.2(6)$$

Die sich mit Formel 6.2(6) ergebenden minimal möglichen Abstände zweier Alkaliatome in einer GEV sind in Abb. 6.8 gezeigt.

Bei der Diskussion der Experimente an den gesättigten Alkali-GEV der 1. Stufe anhand von Abb. 6.8 sollen zunächst die GEV mit den schweren Alkalimetallen (K, Rb, Cs), dann die Li-GEV und abschließend die Na-GEV behandelt werden: Die K-GEV

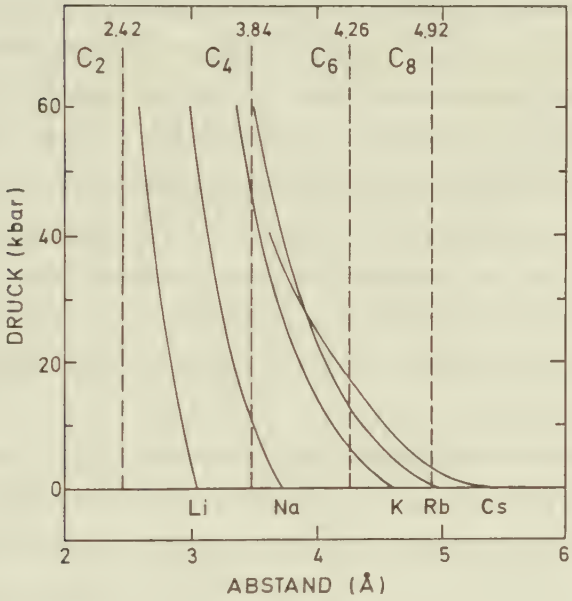


Abb. 6.8: Kleinst möglicher Intraebenen-Abstand zweier Alkaliatome in der GEV als Funktion des Drucks (Formel 6.2(6)). Erläuterungen siehe Text.

der 1. Stufe sollte bei 6 kbar in eine C_6K Stöchiometrie übergehen können, was mit dem experimentell gefundenen Übergangsdruck bei 4 kbar gut übereinstimmt. Bei 55 kbar lieferte das Experiment die C_4K-ähnliche Stöchiometrie, die in der Theorie ab 50 kbar möglich sein sollte. Für die Rb-GEV würde man ab 13 kbar und für die Cs-GEV ab 16 kbar die C_6..-Ebenenstöchiometrie erwarten. Im Druckbereich bis 60 kbar sollten für die Rb-GEV keine neuen Phasen mehr auftreten. Bei der Cs-GEV ist Formel 6.2(6) nur bis 40 kbar anwendbar, da metallisches Cs bei diesem Druck einen Pasenübergang in eine nicht kubische Struktur durchläuft, bei dem es seinen Alkali-Charakter verliert und den eines Übergangsmetalls annimmt (Syassen et al. 1981).

Bei Normalbedingungen zeigt die gesättigte Li-GEV eine C_6Li-Stöchiometrie. Bei 30 kbar findet dann ein Phasenübergang in eine Stöchiometrie dichter als C_4Li statt. Gemäß Abb. 6.8 sollte bei einem Druck von 30 kbar ein minimal möglicher Abstand von 2.8 Å vorliegen. Eine einfache Erklärung für den Phasenübergang in der Li-GEV kann Abb. 6.8 nicht geben. Es ist aber vieleicht erwähnenswert, daß der theoretische Abstand von 2.8 Å nahe dem doppelten Abstand zweier C-Atome innerhalb einer Graphitebene ist.

Eine Na-GEV läßt sich bei Normalbedingungen nur mit einer sehr hoher Stufenzahl (> 6) synthetisieren. Dieses Phänomen läßt sich mit den ansonsten so hilfreichen geometrischen Vorstellungen nicht erklären. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zum Verhalten der gesättigten Na-GEV unter

Druck zeigen jedoch, daß die mögliche Na-Konzentration mit dem Druck ansteigt und daß bei 27 kbar eine Verbindung der 1. Stufe mit einer C_4Na-ähnlichen Stöchiometrie vorliegt. Dies ist konsistent mit Abb. 6.8, die ab 13 kbar eine C_4..-Ebenenstöchiometrie erlauben würde.

Zum Schluß dieser Diskussion sei noch eine Bemerkung zu den Druckexperimenten von Fuerst et al. (1983) am C_8K gemacht. Diese Autoren beobachteten bei 16 kbar im C_8K den Beginn eines Phasenüberganges in eine C_6..-Ebenenstöchiometrie. Dieser Übergangsdruck ist wesentlich höher als der in dieser Arbeit gefundene bei 4 kbar. Diese Diskrepanz erklärt sich aus der unterschiedlichen Versuchsdurchführung: In den Experimenten dieser Arbeit konnte die K-GEV bei jedem Druck in ihren gesättigten Gleichgewichtszustand übergehen; in den Experimenten von Fürst et al. wurde der GEV hingegen eine konstante Gesamtstöchiometrie aufgezwungen, so daß dem System der "Energiegewinn", der ihm durch Nachintercalation möglich wäre, vorenthalten wird.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde erstmals eine systematische Untersuchung der optischen Eigenschaften von Graphit-Einlagerungsverbindungen (GEV) unter hohem Druck durchgeführt. Das Ziel der Arbeit war: (i) Test von Modellen zu den elektronischen Eigenschaften; (ii) Bestimmung des Ladungsübertrags; (iii) Charakterisierung druckinduzierter Phasenübergänge. Bei den Akzeptor-GEV wurden die $FeCl_3$-, Br_2- und $SbCl_5$-GEV der 2. Stufe und bei den Donator-GEV die gesättigten Alkali-GEV der 1. Stufe untersucht. Die experimentelle Methode war die optische Reflexionsspektroskopie bis zu einem Druck von 80 kbar in einem Photonenenergiebereich von 0.45 eV bis 4.5 eV. An der Br_2-GEV wurden zusätzlich noch Ramanmessungen unter Druck durchgeführt.

Die reflexionsspektroskopischen Messungen an den Akzeptor-GEV bestätigten ein Modell starrer Graphitbänder und damit auch die von Blinowski et al. (1980) entwickelten Vorstellungen zum dielektrischen Verhalten dieser Substanzen. Der optisch ermittelte Ladungsübertrag bei Normaldruck betrug in der $FeCl_3$-GEV 0.17 Elektronen pro Intercalatspezies, in der Br_2-GEV 0.20 Elektronen und in der $SbCl_5$-GEV je nach Probe ca. 0.36 Elektronen. In der $FeCl_3$-GEV zeigt sich bis zu einem Druck von 80 kbar eine Tendenz zu höherem Ladungsübertrag (80 kbar: 0.19). Im Gegensatz dazu verringert sich der Ladungsübertrag in den Br_2-GEV ab ca. 10 kbar (70 kbar: 0.15) und in der $SbCl_5$-GEV je nach Probe ab ca. 20 kbar auf

ca. 0.26 Elektronen bei 70 kbar. Das jeweilige Verhalten des Ladungsübertrags unter Druck muß zumindest zu einem Teil mit Vorgängen innerhalb der Intercalatschicht zusammenhängen. Im Falle der Br_2-GEV kann z. B. eine Korrelation zu einem Phasenübergang bei 9 kbar hergestellt werden, der über die Ramanspektroskopie nachgewiesen wurde. Bei diesem Phasenübergang verlieren die Br_2-Intercalatschichten ihre Kommensurabilität zu den benachbarten Graphitebenen.

Die Alkali-GEV sind chemisch äußerst reaktiv. Um ausreichend saubere Oberflächen sicherzustellen, ist ein Verfahren zur Insitu-Intercalation in der Druckzelle entwickelt worden, bei dem die Einlagerungsreaktion bereits bei Raumtemperatur stattfinden konnte. Unter Druck war es der GEV dabei auch immer möglich, in ihren alkaligesättigten Gleichgewichtszustand überzugehen. Im Gegensatz zu den Experimenten von Clark, Wada und Solin (1980) und Fuerst (1983) wurde der GEV also keine konstante Gesamtstöchiometrie aufgezwungen.

Zur Interpretation der optischen Reflexionsmessungen an den gesättigten Alkali-GEV ist in dieser Arbeit erstmals ein semi-quantitatives Modell zum dielektrischen Verhalten von Donator-GEV der 1. Stufe entwickelt worden, welches die dielektrische Funktion dieser Verbindungen aus den elektronischen Eigenschaften des Graphits berechnet. Die Theorie kann das Reflexionsvermögen der Alkali-GEV auch unter Druck gut beschreiben und sie ist auch in guter Übereinstimmung Elektronenenergie -Verlustmessungen am C_8K. Der Vergleich mit den Experimenten liefert dabei eine starke Evidenz für einen

vollständigen Ladungsübertrag in den Alkali-GEV.

Es wurde gezeigt, daß es sich bei den druckinduzierten Phasenübergängen in den Alkali-GEV tatsächlich um Verdichtungen innerhalb der Alkalischichten handelt. Bei genügend hohem Druck wurden sogar "superdichte" Strukturen gefunden, bei denen die Konzentration der Alkaliatome zwischen den Graphitschichten ungefähr doppet so groß ist, wie bei den entsprechenden Verbindungen der 1. Stufe bei Normaldruck.

Bei den gesättigten K-, Rb- und Cs-GEV (Normaldruck: C_8 K, C_8 Rb, C_8 Cs) findet unter Druck ein Phasenübergang von der C_8M in eine C_6M Stöchiometrie statt. Der Übergangsdruck zum C_6 Rb bzw. C_6Cs bei jeweils 20 kbar. In der K-GEV steigt die Konzentration der Alkaliatome unter Druck noch weiter an, wobei bei 55 kbar eine C_4K-ähnliche Stöchiometrie vorliegt. Ein qualitatives Verständnis für die Übergangsdrücke bei diesen Phasenübergängen ist über eine geometrische Betrachtungsweise möglich, bei der die Volumenkompressiblität der Alkaliatome im Metall der in der GEV gleichgesetzt wird.

Die gesättigte Li-GEV (Normaldruck: C_6Li) zeigt bei 30 kbar ebenfalls einen Phasenübergang, bei dem sich die Li-Konzentration in der GEV ungefähr verdoppelt.

Bei einem Druck oberhalb von 27 kbar konnte erstmals eine Na-GEV der 1. Stufe nachgewiesen werden, welche eine C_4Na-ähnliche Stöchiometrie aufweist. Bei 25 kbar findet in diesem System ein Phasenübergang statt, bei dem die GEV aus einer C_8 Na-ähnlichen Stöchiometrie in die C_4 Na-ähnliche umschlägt.

8. Anhang

Diese Arbeit beschäftigt sich im wesentlichen mit optischen Eigenschaften von Festkörpern. Deshalb wird im ersten Abschnitt eine Zusammenfassung der wichtigsten Formeln zur Beschreibung des dielektrischen Verhaltens von Festkörpern gegeben ist. Der zweite Abschnitt gibt eine detailliertere Begründung für die Modifikation der in Abschnitt 3.2 behandelten dielektrischen Funktion (DF) von Blinowski et al. (1980). Im dritten Abschnitt wird über die Summenregel ein Zusammenhang zwischen der Bandstruktur und der DF des Graphits hergestellt. Dabei stellt es sich heraus, daß es zur Berechnung der DF nicht notwendig ist, die Wellenfunktionen des Graphits zu kennen. Der vierte Abschnitt gibt eine ausführliche Beschreibung der Abbildungseigenschaften des für die Messungen benutzten mikrooptischen Systems. Insbesondere wird dabei die Bedeutung des Spiegelobjektives für die Durchführbarkeit der Messungen diskutiert. Im letzten Abschnitt sind dann noch Strukturvorschläge für die Anordnung der Intercalatspezies im $C_{24}SbCl_5$ und C_8Br gegeben.

A.1 Optische Eigenschaften von Festkörpern (Überblick)

Literatur: Wooten (1972)

Bassani und Pastori-Parravicini (1975)

Die optischen Eigenschaften von Festkörpern lassen sich durch die komplexe dielektrische Funktion (DF)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \qquad \text{A.1(1)}$$

bzw. durch die damit äquivalente komplexe Brechzahl

$$\hat{n} = n + ik \qquad \text{A.1(2)}$$

beschreiben. Diese ist mit der DF über

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 &= 2\,n\,k \end{aligned} \qquad \text{A.1(3)}$$

verknüpft. Bei senkrechtem Lichteinfall berechnet sich die Reflektivität des Festkörpers zu:

$$R = \frac{(n-n_u)^2 + k^2}{(n+n_u)^2 + k^2} \qquad \text{A.1(4)}$$

Dabei ist n_u die Brechzahl des an die reflektierende Fläche angrenzenden Mediums.

Die physikalische Bedeutung der DF besteht darin, daß sie die

Antwort eines Festkörpers auf ein äußeres elektromagnetisches Feld (z.B. sichtbares Licht) beschreibt.

Fällt z.B. eine elektromagnetische Welle der Energie $\hbar\omega$ auf einen Festkörper, so lassen sich zwei Antworttypen unterscheiden:

(i) Absorption: Bei der Energie $\hbar\omega$ sind im Festkörper elektronische Übergänge anregbar. Der absorptive Anteil der Antwort des Festkörpers auf die elekromagnetische Welle wird durch den Imaginärteil der DF beschrieben. $\varepsilon_2(\omega)$ gibt das Anregungsspektrum in einem Festkörper wieder.

(ii) Reaktion: Eine elektromagnetische Welle der Energie $\hbar\omega$ kann Oszillatoren, deren Anregungsenergien bei $E \neq \hbar\omega$ liegen, zu erzwungenen Schwingungen anregen. Eine Absorption von Energie ist dabei natürlich nicht möglich, aber trotzdem erfährt die elektromagnetische Welle eine Beeinflussung. Dieser reaktive Anteil in der Antwort des Festkörpers auf die elektromagnetische Welle wird durch den Realteil der DF beschrieben: $\varepsilon_1(\omega)$ gibt den nicht-absorptiven Anteil in der Antwort aller in einem Festkörper vorhandenen Oszillatoren wieder.

Zwischen Realteil und Imaginärteil der DF besteht ein Zusammenhang, der durch die Kramers-Kronig Relationen gegeben ist. Für Nichtmetalle gilt:

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \cdot \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{(\varepsilon_1(\omega')-1)}{\omega'^2-\omega^2} d\omega' \qquad \text{A.1(5)}$$

Diese Relationen sind eine direkte Folgerung aus der Kausalität, also aus der Tatsache, daß der Festkörper nicht eher auf eine elektromagnetische Welle antworten kann, als daß diese auf ihn auftrifft.

Analog zur f-Summenregel in der Atomphysik muß auch der Imaginärteil der DF eine Summenregel erfüllen, damit der Satz von der Erhaltung der Ladung nicht verletzt wird:

$$\int_0^\infty \omega\, \varepsilon_2(\omega)\, d\omega = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{4\pi N e^2}{m_e} \qquad \text{A.1(6)}$$

Dabei ist N die 3D-Elektronendichte im Festkörper, m_e die freie Elektronenmasse und e die Elementarladung.

Bei optischen Anregungen in Festkörpern lassen sich zwei Anregungstypen unterscheiden:

(i) Intrabandübergänge: Dies sind Übergänge von Elektronen aus besetzten Zuständen unterhalb der Fermienergie in unbesetzte Zustände desselben Bandes oberhalb der Fermienergie. Die an diesen Übergängen beteiligten Elektronen verhalten sich wie freie, ungebundene Ladungsträger. Das dielektrische Verhalten dieser freien Ladungsträger kann mit der DF des Drude-Modells beschrieben werden, wobei eine phänomenologische Streuzeit τ berücksichtigt werden kann:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \qquad \text{A.1(7)}$$

Die kollektive Anregungsfrequenz ω_p bestimmt sich dabei zu

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N^* e^2}{m_{opt}} \qquad \text{A.1(8)}$$

Dabei ist N^* die Zahl der freien Ladungsträger und m_{opt} deren effektive optische Masse, die sich aus der Krümmung der Bänder innerhalb der geschlossenen Fermifläche berechnet. Für einen homogenen 3D-Festkörper gilt:

$$\frac{1}{m_{opt}} = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar^2 N^*} \frac{1}{3} \int_{E(\underline{k})<E_F} \nabla_{\underline{k}}^2 E(\underline{k}) dv \qquad \text{A.1(9)}$$

Dabei ist $E(\underline{k})$ die Bandstruktur und dv ein infinitesimales Volumenelement im Fermivolumen.

(ii) Interbandübergänge: Dies sind vertikale Übergänge im reduzierten Zonenschema (d. h. $\Delta k = 0$), bei denen Elektronen aus besetzten Zuständen unterhalb der Fermienergie in unbesetzte Zustände eines anderen Bandes oberhalb der Fermienergie übergehen. Für ein System mit einem Valenzband (v) und einem Leitungsband (c) ergibt sich der Imaginärteil der DF der Interbandübergänge zu :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \int_{E_c(\underline{k})-E_v(\underline{k})=\hbar\omega} \frac{|\underline{a}\cdot\underline{P}_{cv}|^2}{|\nabla_{\underline{k}}(E_c(\underline{k})-E_v(\underline{k}))|} dS \qquad \text{A.1(10)}$$

Dabei ist $|\underline{a}\cdot\underline{P}_{cv}|^2$ ($\underline{a}$: Einheitsvektor des Vektorpotentials; $\underline{P}_{cv}$: Matrixelement des Impulsoperators) proportional

zur Wahrscheinlichkeit von Interbandübergängen der Energie E bei dem Wellenvektor $\underline{k}$. Unter der Voraussetzung, daß dieses Matrixelement von k unabhängig ist, läßt sich A.1(10) umschreiben in:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{2\pi e^2}{m\omega}\right)^2 \cdot |\underline{a} \cdot \underline{P}_{cv}|^2 \cdot J_{cv}(h\omega) \qquad \text{A.1(11)}$$

wobei die kombinierte Zustandsdichte $J_{cv}(E)$ gegeben ist durch:

$$J_{cv}(h\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \cdot \int_{E_c(\underline{k})-E_v(\underline{k})=h\omega} \frac{dS}{|\nabla_{\underline{k}}(E_c(\underline{k})-E_v(\underline{k}))|} \qquad \text{A.1(12)}$$

Gleichung A.1(11) hat eine anschauliche Bedeutung. Die Absorption elektromagnetischer Strahlung der Energie $E=\hbar\omega$ durch Interbandübergänge vom Valenzband ins Leitungsband ist zum einen proportional zu den Übergangsmatrixelementen zwischen "übereinanderliegenden" Zuständen auf den verschiedenen Bändern. Zum anderen ist die Absorption aber auch proportional zur Zahl der möglichen Übergänge mit der Energie E. Diese Zahl ist durch die kombinierte Zustandsdichte gegeben, in die sowohl die Dichte der besetzten Zustände im Valenzband als auch die Dichte der unbesetzten Zustände im Leitungsband eingeht. Bei der kombinierten Zustandsdichte dürfen wegen der Energieerhaltung nur solche Zustände berücksichtigt werden, deren Energiedifferenz gleich $\hbar\omega$ ist. In die Formel A.1(12) geht der Gradient ein, da die Zustandsdichte von der Steigung

der Bänder im K-Raum abhängt. Da die Formeln A.1(10) bis A.1(12) relativ kompliziert zu berechnen sind und weil in vielen Fällen die Bandstruktur nicht bekannt ist, wird häufig versucht, einen Interbandübergang mit einem Lorentz-Oszillator zu beschreiben:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + A \cdot \frac{(\omega_o^2-\omega^2)}{(\omega_o^2-\omega^2)^2+\Gamma^2\omega^2} \qquad \text{A.1(13)}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = A \cdot \frac{\Gamma\omega}{(\omega_o^2-\omega^2)^2+\Gamma^2\omega^2}$$

$h\omega_o$ entspricht dabei der Interbandübergangsenergie und A ist ein Parameter, der proportional zur Oszillatorstärke des Übergangs ist und somit die Intensität des Übergangs beschreibt. Mit Γ wird phänomenologisch die endliche Halbwertsbreite einer Interbandabsorption berücksichtigt.
Die soeben diskutierte Unterscheidbarkeit von Interbandübergängen und Intrabandübergängen legt es nahe, die DF von Festkörpern in einen Interbandterm und einen Intrabandterm aufzuspalten (Ehrenreich und Phillip 1962):

$$\varepsilon = \varepsilon^{INTER} + \delta\,\varepsilon^{INTRA} \qquad \text{A.1(14)}$$

Durch das δ soll dabei angedeutet werden, daß die "1" im Realteil der DF nur einmal berücksichtigt werden darf.

A.2 Summenregel und dielektrische Funktion von Akzeptor-GEV

Eine Analyse der von Blinowski et al. (1980) angegebenen Formeln für die DF der Akzeptor-GEV der 1. und 2. Stufe (3.2(11), 3.2(12)) zeigt, daß diese Formeln die Summenregel 3.3(2) nicht erfüllen. Von diesen Autoren wurde nämlich nicht berücksichtigt, daß in den Π-Bändern der Akzeptor-GEV wegen des Ladungstransfers weniger Elektronen vorhanden sind als im reinen Graphit; die Blinowski-DF überschätzt also die Oszillatorstärke der Intrabandübergänge. Dies sei zunächst am Beispiel der Akzeptor-GEV der 1. Stufe gezeigt:

Für den Grenzfall T -> 0 K hat der Imaginärteil der Blinowski-DF das Aussehen von 3.2(10) wobei die Fermi-Dirac Verteilungsfunktion durch die Sprungfunktion ersetzt werden kann. Der Imaginärteil der DF bestimmt sich dabei aus 3.2(9). Die Oszillatorstärke der Intrabandübergänge wurde von Blinowski et al. über

$$\omega_p^2 = \frac{4e^2 E_F}{I_c h^2} \qquad \text{A.2(1)}$$

angegeben. Wegen der Allgemeinheit der in Abschnitt 3.3 entwickelten Überlegungen muß auch für die Akzeptor-GEV Gleichung 3.3(7) gelten. Mit 3.2(9) ergibt sich somit die Forderung:

$$\omega_p^2 \stackrel{!}{=} \frac{2}{\pi} \cdot \frac{c}{I_c} \int_0^{2E_F} \frac{\omega' \pi e^2}{c \cdot \hbar\omega'} \, d\omega' + \frac{4\pi N^{CT} e^2}{m_e} \qquad \text{A.2(2)}$$

Nach Berechnung des Integrals:

$$\omega_p^2 \stackrel{!}{=} \frac{4e^2 E_F}{I_c \hbar^2} + \frac{4\pi N^{CT} e^2}{m_e} \qquad \text{A.2(3)}$$

Der Unterschied zu der von Blinowski et al. angegebenen Formel A.2(1) besteht darin, daß in A.2(3) die transferierte Ladung berücksichtigt ist.

Die Formel A.2(3) läßt sich mit 3.3(4) und 3.2(5) umschreiben:

$$\omega_p^2 = \frac{4e^2 E_F}{I_c \hbar^2} \cdot \left(1 - \frac{\hbar^2}{m_e} \frac{E_F}{(\frac{3}{2} \gamma_o b)^2}\right) \qquad \text{A.2(4)}$$

Für typische Akzeptor-GEV der 1. Stufe liegt E_F in der Größenordnung von 1 eV, woraus sich ergibt, daß die Formeln A.2(1) und A.2(4) um ca. 20 % voneinander abweichen.

Für die Blinowski-DF von Akzeptor-GEV der 2. Stufe lassen sich bezüglich der Summenregel analoge Überlegungen wie bei den Verbindungen der 1. Stufe durchführen. Auch bei diesen Rechnungen ergibt sich, daß die transferierte Ladung N^{CT} von Blinowski et al. (1980) nicht berücksichtigt wurde. Die Rechnungen für die Verbindung der 2. Stufe sind jedoch recht umfangreich. Weil sich dabei aber keine neuen Erkenntnisse ergeben, ist mit den Formeln aus 3.2(14) lediglich das Endergebnis angegeben.

A.3 Bemerkungen zur dielektrischen Funktion von Graphit

Der Imaginärteil der DF von Graphit für Energien bis ca. 1.5 eV wurde von Blinowski et al. explizit über die "tight-binding" Wellenfunktionen zu 3.2(9) berechnet. Dieser Ausdruck ist nicht von der Wahl spezieller Wellenfunktionen abhängig, sondern er ist vielmehr eine direkte Folge der linearen Dispersion der Graphitbänder an den Ecken der Brillouinzone. Dies soll im Folgenden begründet werden:

Bei den GEV hatte es sich gezeigt, daß die Oszillatorstärke der durch die Verschiebung der Fermienergie nicht mehr möglichen Interbandübergänge in Intrabandübergänge hineingeht (Formel 3.3(7)). Kehrt man diese Argumentation um, so bedeutet dies, daß die Summe der Oszillatorstärken aller Interbandübergänge mit Energien $\hbar\omega < 2\ E_F$ genau so groß ist, wie die Oszillatorstärke der Intrabandübergänge wäre, wenn die betreffenden Interbandübergänge nicht erlaubt wären. In Formeln ausgedrückt heißt dies:

$$\int_0^{2E} \omega' \, \varepsilon_2^{\text{Graphit}}(\omega)\, d\omega' = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{4\pi N e^2}{m_{opt}} \qquad \text{A.3(1)}$$

Dabei ist N die Dichte der Elektronen, die an den Interbandübergängen mit Energien $\hbar\omega < 2\ E_F$ teilnehmen. Die effektive optische Masse m_{opt} berechnet sich aus der Bandstruktur E(k) zu (Wooten 1972):

$$\frac{1}{m_{opt}} = \frac{2}{(2\pi)^3} \cdot \frac{1}{\hbar^2 N} \cdot \frac{1}{2} \cdot \int_{E(\underline{k})<E} \nabla^2 E(\underline{k}) dv \qquad A.3(2)$$

Das Volumenintegral läßt sich mit dem Green'schen Satz in ein Oberflächenintegral umschreiben, wobei dann über die durch E = E(k) definierte Oberfläche im K-Raum integriert werden muß. Da es sich um 2D-Graphit handelt, sind Zylinderkoordinaten angebracht, weil die Integration in z-Richtung dann sofort durchgeführt werden kann:

$$\frac{1}{m_{opt}} = \frac{2}{(2\pi)^3} \cdot \frac{1}{\hbar^2 N} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{c} \cdot \int_{E(\underline{k})=E} \frac{\partial E(k)}{\partial k} k \, d\varphi \qquad A.3(3)$$

Dieses Ergebnis in A.3(1) eingesetzt liefert:

$$\int_0^{2E} \omega \, \varepsilon_2^{Graphit}(\omega') \, d\omega' = \frac{e^2}{c \cdot \hbar^2} \cdot \int_{E(\underline{k})=E} \frac{\partial E(\underline{k})}{\partial k} k \, d\varphi \qquad A.3(4)$$

Differentiation nach $\partial/\partial(2 \cdot E)$:

$$\varepsilon_2^{Graphit}(2E) = \frac{e^2}{c \cdot 2E} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial E} \cdot \int_{E(\underline{k})=E} \frac{\partial E(\underline{k})}{\partial k} k \, d\varphi \qquad A.3(5)$$

Im linearen Teil der Dispersion

$$E(\underline{k}) = \frac{3}{2} \gamma_0 \, b \, k \qquad A.3(6)$$

läßt sich A.3(5) direkt ausrechnen und es ergibt sich sofort der von Blinowski über die "tight-binding" Wellenfunktionen berechnte Ausdruck

$$\varepsilon_2^{\text{Graphit}} = \frac{\pi e^2}{c \cdot \hbar\omega} \qquad \text{A.3(7)}$$

wobei direkt (2 E) -> E ersetzt wurde. Da diese Herleitung von sehr allgemeinen Prinzipien ausging, muß A.3(7) unabhängig von der Wahl spezieller Wellenfunktionen sein.

Die Formel A.3(5) läßt aber noch einen weiteren wichtigen Schluß zu: Wird die Bandstruktur $E(\underline{k})$ des Graphits als bekannt vorausgesetzt, so könnte (prinzipiell) die DF mit A.3(5) direkt berechnet werden, ohne den Umweg über Wellenfunktionen und daraus zu berechnende Übergangswahrscheinlichkeiten gehen zu müssen. Für die GEV der 1. Stufe hat dies folgende Bedeutung: Gegen das in Abschnitt 5.1 entwickelte Modell könnte man einwenden, daß mit der Intercalation zwar die Bandstruktur unverändert bleibt, daß aber Interband-Übergangswahrscheinlichkeiten durchaus verändert werden könnten. In diesem Fall wäre der Einfluß der Intercalation auf $\varepsilon_2^{\text{Graphit}}$ nicht mehr allein durch eine Multiplikation mit der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion beschreibbar (Formel 3.3(1)). Da in Formel A.3(5) für den Imaginärteil der DF aber die Übergangswahrscheinlichkeiten nicht explizit eingehen, kann in einem Modell starrer Bänder für eine GEV von einem "konstanten" $\varepsilon_2^{\text{Graphit}}$ ausgegangen werden. Durch die Intercalation induzierte Veränderungen in den Interband-Übergangswahrscheinlichkeiten müssen also mit einer Verbiegung der Bänder einhergehen.

A.4 Abbildungseigenschaften des mikrooptischen Systems

Um mit einem mikrooptischen System reflexionsspektroskopische Messungen in der Diamantstempelzange durchführen zu können, müssen bestimmte Abbildungseigenschaften gefordert werden, die sich mit einem Spiegelobjektiv zwanglos erfüllen lassen:

(i) Großer Arbeitsabstand: Die unter Druck stehende Probe befindet sich im Inneren des Zangenkörpers ca. 20 mm von dessen Rand entfernt. Der Arbeitsabstand von Spiegelobjektiven beträgt $\sqrt{5}\cdot f$ (f = Brennweite). Das benutzte Spiegelobjektiv (Beck 15x: f = 13 mm) ermöglicht also einen optischen Zugang zur Probe bei relativ kleiner Brennweite.

(ii) Hohe axiale Auflösung: In der Nähe der Probenoberfläche befinden sich auch andere reflektierende Grenzflächen. Die dem Objektiv zugewandte Diamant/Luft Grenzfläche hat von der Probe einen "optischen Abstand" von ca. 0.8 mm, wobei dieser durch den Quotienten von Diamantdicke und Diamantbrechzahl gegeben ist. Befindet sich die Probe auf der Spitze des dem Objektiv abgewandten Diamanten, so ist der Abstand zwischen Probe und Spitze des dem Objektiv zugewandten Diamanten effektiv kleiner als 0.1 mm.

Aufgrund ihres zentralen blinden Bereiches haben Spiegelobjektive eine von der geometrischen Optik vorgegebene sehr hohe axiale Auflösung. Dies ist der kleinste Abstand, den zwei Grenzflächen zueinander haben dürfen, damit das mikooptische

System diese noch voneinander trennen kann. Sie ist gegeben durch die Formel

$$\Delta_{min} = \frac{n \cdot B_i/2}{V \cdot \tan \alpha_{min}} \qquad A.4(1)$$

Hierbei ist n die Brechzahl des zwischen den beiden Grenzflächen liegenden Mediums, B_i der Durchmesser der Eintrittsblende, V (= 15) die Vergößerung des Systems und α_{min} (= 8^o) der durch den zentralen blinden Bereich des Spiegelobjektivs vorgegebene minimal mögliche Winkel für von der Probe ausgehende Strahlen. Die durchgezogenen Kurven in Abb. A.1 zeigen die axiale Auflösung des in dieser Arbeit benutzten optischen Systems für verschiedene Brechzahlen als Funktion des Durchmessers der Eintrittsblende.

(iii) Kleine chromatische Abbildungsfehler: Damit im Falle der Reflexionsspektroskopie Spektren vom ultravioletten über den sichtbaren bis in den infraroten Spektralbereich hinein aufgenommen werden können, muß das optische System für diesen gesamten Bereich transparent sein und darf auch nur sehr kleine chromatische Fehler aufweisen. Eine durch Dispersion bedingte Verschiebung des Fokusses bei der Probe um 20 µm ist wegen der geforderten hohen axialen Auflösung bereits nicht mehr tolerierbar. Dies alles legt die Verwendung von Spiegeloptik nahe. Die Funktion der langbrennweitigen Quarzlinse (f = 250 mm) ist folgende: Zwischen der unter Druck stehenden Probe und dem Spiegelobjektiv befindet sich der zur Druckerzeugung notwendige, ca. 2 mm dicke Diamant. Dessen Dispersion verän-

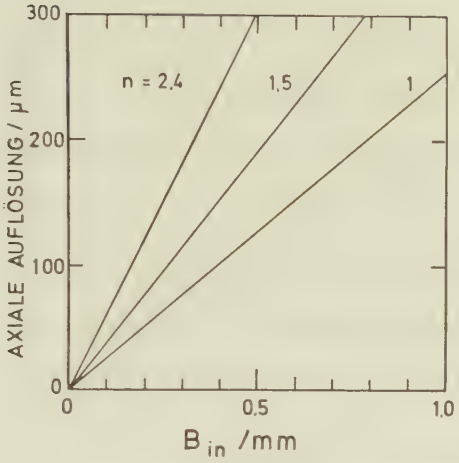


Abb. A.1: Axiale Auflösung des mikrooptischen Systems als Funktion des Durchmessers der Eintrittsblende und für verschiedene Brechzahlen der Umgebung.

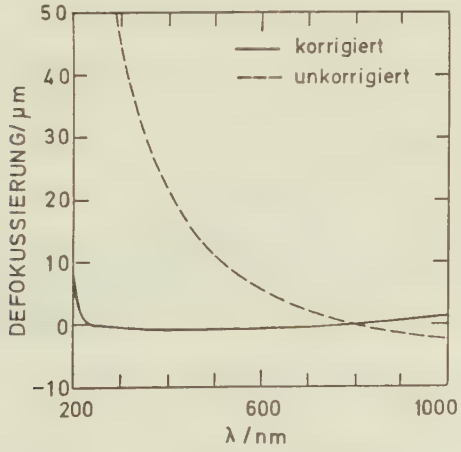


Abb. A.2: Defokussierung des mikrooptischen Systems durch die Dispersion des druckerzeugenden Fensterdiamanten (Dicke 2 mm) mit und ohne Korrektur durch die Quarzlinse.

dert in Abhängigkeit von der Wellenlänge den effektiven optischen Abstand zwischen Spiegelobjektiv und Probe. Die durchgezogene Kurve in Abb. A.2 zeigt die sich daraus ohne Quarzlinse ergebende Defokussierung als Funktion der Wellenlänge. Unter Defokussierung wird dabei die Strecke verstanden, um die die Probe verschoben werden müßte, damit wieder eine optimale Abbildung stattfindet. Man erkennt, daß die Defokussierung bei kürzeren Wellenlängen außerhalb des noch tolerierbaren Bereiches liegt. Der Diamantdispersion muß also durch ein geeignetes optisches Element entgegengearbeitet werden. Die gestrichelte Kurve in Abb. A.2 zeigt die sich ergebende Defokussierung mit einer im Abstand von 40 mm vor dem Spiegelobjektiv befindlichen Quarzlinse von 250 mm Brennweite. Es ergibt sich eine um mehr als eine Größenordnung kleiner Defokussierung als im unkorrigierten Fall. Diese restliche Defokussierung läßt sich in den Griff bekommen, indem die Austrittsblende etwas größer als die Eintrittsblende gewählt wird. Dadurch erhält man eine bestimmte erlaubte Defokussierung. Dies ist die maximale Strecke, die eine Probe verschoben werden darf, ohne daß die Austrittsblende von der Probe ausgehendes Licht abschattet. Die erlaubte Defokussierung ist gegeben durch

$$\Delta_{max} = \frac{(B_o - B_i) \cdot n}{4 \cdot V \cdot \tan \alpha_{max}} \qquad A.4(2)$$

Dabei ist $n = 2.4$ die Brechzahl des Diamanten, B_i und B_o sind die Durchmesser von Eintritts- und Austrittsblende und α_{max} ($= 16^o$) ist der durch das Spiegelobjektiv vorgegebene

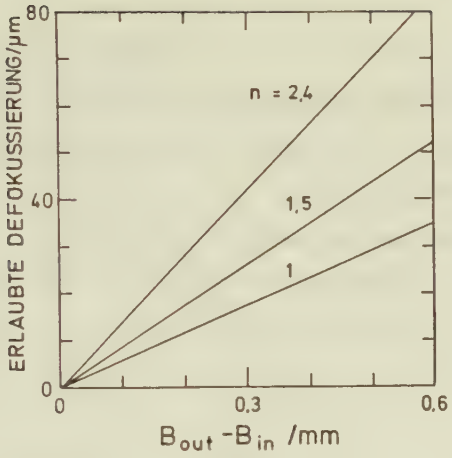


Abb. A.3: Erlaubte Defokussierung des mikrooptischen Systems als Funktion der Differenz der Durchmesser von Austrittsblende und Eintrittsblende.

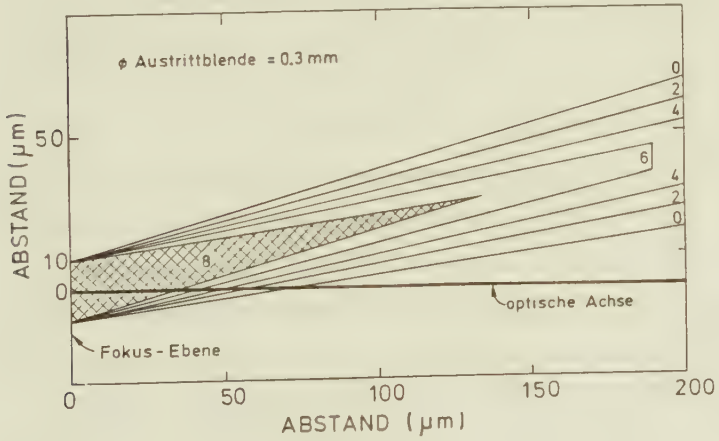


Abb. A.4: Abbildbarer Bereich vor der Probenoberfläche in einem Medium mit der Brechzahl n=1. Erläuterungen siehe Text.

maximale Winkel für von der Probe ausgehende Strahlen. Abb. A.3 zeigt die erlaubte Defokussierung für verschiedene Brechzahlen als Funktion der Differenz von Austrittsblenden- und Eintrittsblendendurchmesser.

(iiii) Kleiner abbildbarer Bereich vor der Probe: Die kleine Tiefenschärfe des Spiegelobjektivs ist nicht nur sehr vorteilhaft für die Reflexionsspektroskopie, sondern auch für die Raman- und Fluoreszenzspektroskopie. Auf die Probe fallendes Laserlicht produziert bei seinem Durchgang durch den Diamantstempel störendes Fluoreszenzlicht. Dieses unterscheidet sich von den störenden Reflexionen an Grenzflächen dadurch, daß es erstens nicht nur in einer Ebene produziert wird und daß zweitens von einem Punkt ausgehendes Fluoreszenzlicht in alle Raumrichtungen abgestrahlt wird. In Abb. A.4 ist gezeigt, aus welchen Bereichen vor der Probe und in welchem Grad Fluoreszenzlicht über das Spiegelobjektiv durch die Austrittsblende gelangen könnte. Der halb in den Strahlengang ragende Umlenkspiegel läßt dabei nur solche Strahlen passieren, die durch die "obere" Hälfte des Spiegelobjektives gehen. Weiterhin ist in der Zeichnung davon ausgegangen worden, daß die Brechzahl des vor der Probe liegenden Mediums n=1 ist. Im doppelt schraffierten Bereich produziertes Streulicht kann den gesamten Öffnungswinkelbereich des Spiegelobjektives von 8^{o} - nämlich von $\alpha_{min} = 8^{o}$ bis $\alpha_{max} = 16^{o}$ - nutzen, um über die "obere" Hälfte des Spiegelobjektives durch die Austrittsblende hindurch projeziert zu werden. Die Zahlen auf den anderen Linien geben jeweils den Öffnungswinkelbereich an,

welches auf diesen Linien produziertes Streulicht zur Projektion durch die Austrittsblende nutzen kann.
Befindet sich vor der Probe ein Medium mit der Brechzahl n, so muß in Abb. A.4 der Abstand von der Fokusebene um den Faktor n gedehnt und die Winkel gegen die optische Achse entsprechend dem Snellius'schen Gesetz verringert werden.

A.5 Strukturvorschläge für die $SbCl_5$- und Br_2-GEV

Im $C_{24}SbCl_5$ und im C_8Br ist die exakte Anordnung der Intercalatspezies relativ zu den benachbarten Graphitebenen unbekannt. Es lassen sich jedoch Strukturvorschläge angeben, die mit den bisher bekannten Erkenntnissen konsistent sind.

An die Struktur des $C_{24}SbCl_5$ sind folgende Forderungen zu stellen:

(i) Die Cl-Atome müssen in einer ($\sqrt{7}$x $\sqrt{7}$) R19.1° Überstruktur angeordnet sein, wobei in jeder an eine Graphitebene angrenzende Cl-Schicht drei Atome zu der EZ der Überstruktur gehören.

(ii) Gemäß Reaktionsgleichung 2.2(1) müssen in der Intercalatschicht $SbCl_6^-$ Ionen und $SbCl_3$ Moleküle im Verhältnis 2:1 vorhanden sein. Jedes $SbCl_3$ Molekül sollte dabei an zwei $SbCl_6^-$ Ionen angrenzen, damit die Reaktion 2.2(1) auch in umgekehrter Richtung ablaufen kann, ohne daß große Umordnungen in der Intercalatschicht notwendig werden.

(iii) Die $SbCl_3$ Moleküle und $SbCl_6^-$ Ionen müssen wie in Abb. 2.7 zwischen den Graphitebenen sitzen, wobei genauso viele Sb^{3+} Atome oberhalb wie unterhalb der Ebene sitzen sollten, welche durch die Sb^{5+} Atome vorgegeben ist.

Der in Abb. A.5 gezeigte Strukturvorschlag für das $C_{24}SbCl_5$ kann all diese Forderungen erfüllen. In der gezeigten Struktur sind 4 $SbCl_3$ Moleküle ringförmig von 8 $SbCl_6^-$ Ionen umgeben; die Sb^{5+} Atome sitzen auf Okta-

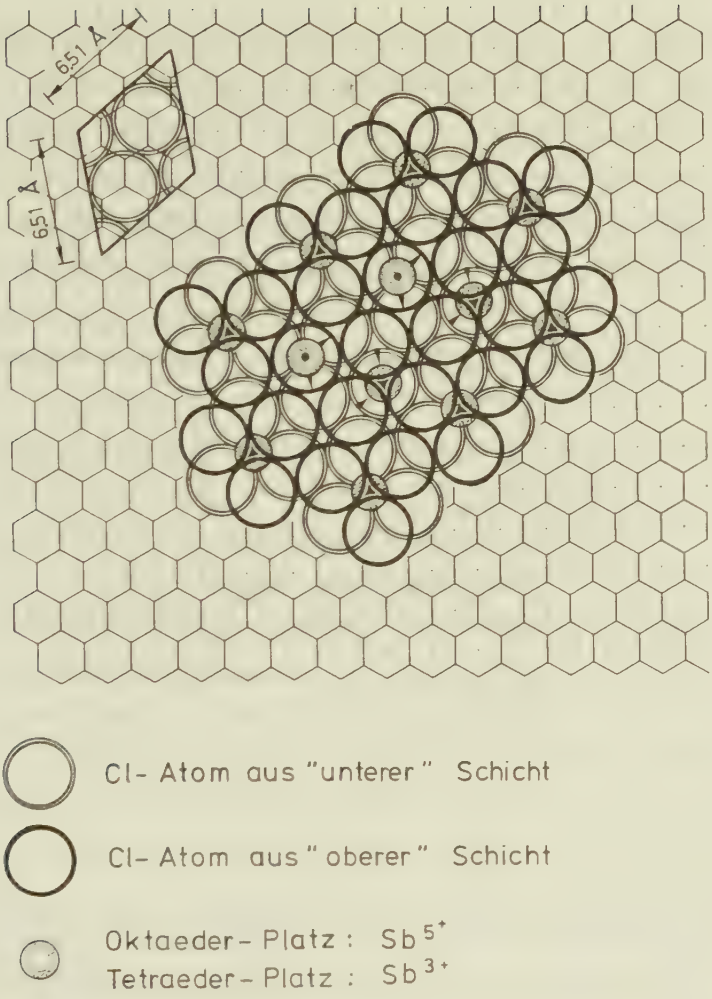


Abb. A.5: Strukturvorschlag für die Anordnung von $SbCl_5$ Molekülen und $SbCl_6^-$- Ionen in $C_{24}SbCl_5$.

ederplätzen zwischen den beiden Cl-Schichten und die Sb^{3+} Atome auf Tetraederplätzen. Die kleinen Pfeile an den Sb^{3+} Atomen deuten auf zwei zu diesem Atom gehörige Cl-Atome; das dritte Cl-Atom liegt dann direkt oberhalb (angedeutet durch kleinen schwarzen Punkt) bzw. unterhalb des entsprechenden Sb^{3+} Atoms. Die gezeigte Anordnung der Antimon- und Chloratome läßt sich innerhalb der Ebene periodisch fortsetzen und ist deshalb eine Einheitszelle dieses Strukturvorschlags. Es sei noch erwähnt, daß bei diesem Strukturvorschlag die Reaktionsgleichung 6.1(3) als "Chloraustauschreaktion" möglich ist.

An einen Vorschlag für die Intercalatschichtstruktur des $\underline{C}_{8x2}\underline{Br}_2$ sind folgende Forderungen zu stellen:
(i) Die Br_2-Schicht muß eine kommensurable Überstruktur bilden, in der die Br_2-Moleküle flach und quer über zwei Graphitwaben liegen. Aus Symmetriegründen sollten die Positionen aller Br_2 relativ zum Graphit äquivalent sein.
(ii) Die relativen Positionen der Br_2 zueinander sollten in GEV und Kristall ähnlich sein. Die zweidimensionale orthorhombische Einheitszelle im Kristall beinhaltet zwei Moleküle und hat einen Flächeninhalt von 39.1 $Å^2$. Entsprechend der Ebenenstöchiometrie in der GEV sollte deshalb die Einheitszelle der Überstruktur eine Fläche von 41.9 $Å^2$ besitzen (= Flächenbedarf von 8 C-Atomen).
(iii) Die intermolekularen Abstände dürfen in der GEV nicht kleiner sein als im Kristall.

Von allen kommensurablen Überstrukturen mit einer Fläche von

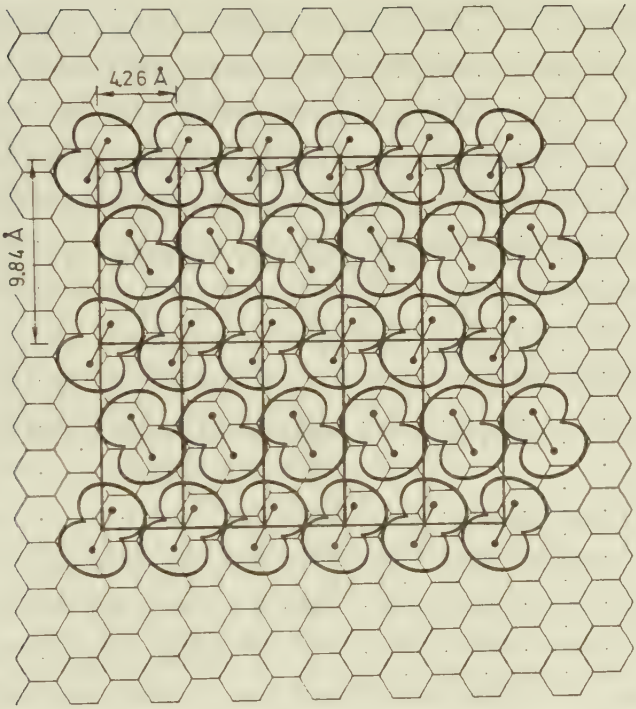


Abb. A.6: Strukturvorschlag für die Anordnung der Br_2 Moleküle im C_8Br.

41.9 $Å^2$ kann nur die "rechtwinklige" (4 x /3) R(0^o,30^o) Überstruktur diese Forderungen erfüllen. Abb. A.6 zeigt den auf diesem Übergitter beruhenden Strukturvorschlag: Die Verkippung der Br_2-Moleküle gegen die "orthorhombische" c-Achse beträgt 63.6^o. Die Einheitszelle dieser Überstruktur beinhaltet - wie auch im festen Brom - zwei kristallographisch nicht äquivalente Moleküle. Der intermolekulare Br-Br Abstand zweier äquivalenter Moleküle ist genau wie im Kristall gleich 3.84 A; der Nächstnachbar-Abstand zweier Atome auf nicht äquivalenten Molekülen ist mit 3.54 Å sogar noch um 0.2 Å größer als im Kristall. Der intramolekulare Br-Br Abstand ist in Abb. A.6 mit 2.34 Å angesetzt worden (Heald und Stern 1978). Dieser Abstand kann jedoch leicht um $\pm$ 0.2 Å verändert werden, ohne daß dabei gegen eine der oben gestellten Forderungen verstoßen würde. Dies paßt mit dem in Abschnitt 6.1 diskutierten "Bindungsgradzahl-Mechanismus" für den Ladungsübertrag gut zusammen. In Abb. A.6 mag es etwas unschön erscheinen, daß die Br_2-Moleküle nicht vollkommen senkrecht über den Graphitbindungen liegen. Man kann sich aber leicht überlegen, daß dies im C_8Br nicht möglich ist, weil ansonsten entweder die Ebenenstöchiometrie nicht beschrieben werden kann oder aber die interatomare Br-Br Abstände kleiner als im festen Brom werden.

9. Literaturverzeichnis

1. M. Altarelli, D.L. Dexter, H.M. Nussenzweig und D.Y. Smith, Phys. Rev. B 6 (1972) 4502
2. M. Altarelli und D.Y. Smith, Phys. Rev. B 9 (1974) 1290
3. American Institute of Physics Handbook; Hrsg.: D.E. Gray (McGraw Hill, New York, 1972) 3. Auflage
4. F. Bassani und G. Pastori-Parravicini, Nuovo Cimento B 50 (1967) 95
5. F. Bassani und G. Pastori-Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Hersg.: R.A. Ballinger (Pergamon, Braunschweig, 1975)
6. S. Basu, C. Zeller, P. Flanders, C.D. Fuerst, W.D. Johnson und J.E. Fischer, Mater. Sci. Engng. 38 (1979) 275
7. A.N. Berker, N. Kambe, G. Dresselhaus und M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1452
8. D. Billaud, E. McRae, J.F. Mareche und A. Herold, Synth. Met. 3 (1981) 21
9. J. Blinowski, N.H. Hau, C. Rigaux, J.P. Vieren, R. LeToulec, G. Furdin, A. Herold und J. Melin, J. Physique 41 (1980) 47
10. J. Blinowski und C. Rigaux, J. Physique 41 (1980) 667
11. P. Boolchand, W.J. Bresser, P. McDaniel, K. Sisso, U. Yeh und P.C. Eklund, Solid State Commun. 40 (1981) 1049
12. F.D. Bundy, H.M. Strong und R.H. Wentorf, in Chemistry and Physics of Carbon, Hrsg.: P.L. Walker und P.A. Thrower (Marcel Decker, New York, 1973) Vol.10, S. 213

13. G. Campanioli und E. Tosatti, J. Phys. C 15 (1982) 1457

14. E. Cartier, F. Heinrich, P. Pfluger und H.J. Güntheroth, Solid State Commun. 38 (1981) 985

15. N. Caswell, S.A. Solin, T.M. Hayes und S.J. Hunter, Physica B 99 (1980) 463

16. V.C.K. Chiu und H.G. Drickamer, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 70 (1973) 3065

17. D.D.L. Chung, G. Dresselhaus und M.S. Dresselhaus, Mater. Sci. Engng. 31 (1977) 107

18. R. Clark, M. Caswell und S.A. Solin, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 61

19. R. Clark, J.N. Gray, H. Homma und M.J. Winokur, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1407

20. R. Clark, N. Wada und S.A. Solin, Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 1616

21. J.M. Cowly und J.A. Ibers, Acta Crystalllogr. 9 (1956) 421

22. H.G. Drickamer und C.W. Frank, Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids (Chapman and Hall, London, 1973)

23. H.G. Drickamer, R.W. Lynch, R.L. Clendeneu, und E.A. Perez-Albuerne, Solid State Physics 19 (1966) 135

24. D. Guerard und A. Herold, Carbon 13 (1975) 337

25. N. Daumas und A. Herold, C. R. Acad. Sci. Paris C 268 (1969) 373

26. D.P. DiVincenco und S. Rabii, Phys. Rev. B 25 (1982) 4110

27. M.S. Dresselhaus und G. Dresselhaus, Adv. Phys. 30 (1981)

139

28. L.B. Ebert, D.R. Mills und J.L Scanlon, Mat. Res. Bull. 18 (1983) 1505

29. W. Eberhardt, I,T. McGovern, E.W. Plummer and J.E. Fischer, Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 200

30. W.T. Eeles und J.A. Turnbull, Proc. R. Soc. A 283 (1965) 178

31. H. Ehrenreich und H.R. Phillip, Phys. Rev. 128 (1962) 1622

32. P.C. Eklund J. Giergiel und P. Boolchand, in Conf. of Physics of Intercalation Compounds, Hrsg.: L. Pietronero und E.Tosatti (Springer, Berlin-Heidelberg, 1981) S.168

33. P.C. Eklund, N. Kambe, G. Dresselhaus und M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 18 (1978) 7069

34. P.C. Eklund, D.S. Smith und R.K Murthy, Synth. Met. 3 (1981) 111

35. W.D. Ellenson, D. Semmingsen, D. Guerard, D.G. Onn, und J.E. Fischer, Mater. Sci. Engng. 31 (1977) 137

36. A. Erbil, G. Dresselhaus und M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 25 (1982) 5451

37. E.L. Evans und J.M. Thomas, J. Solid State Chem. 14 (1975) 99

38. Th. Fauster, F.J. Himpsel, J.E. Fischer und E.W. Plummer, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 430

39. J.E. Fischer, in Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Hrsg.: F. Levy (Reidel, Dordrecht, 1979) S.481

40. C.D. Fuerst, D.Moses und J.E. Fischer, Phys. Rev. B 24 (1981) 7471

41. C.D. Fuerst, J.E. Fischer, J.D. Axe, J.B. Hastings, und P.B. McWhan, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 357

42. L.A. Grunes, I.D. Gates, J.J. Ritsko, E.J. Mele, D.P. DiVincenco, M.E. Preil und J.E. Fischer, Preprint

43. L.A. Grunes und J.J. Ritsko, Phys. Rev. B 28 (1983) 3439

44. D. Guerard, G.M.T. Foley, M. Zanini und J.E. Fischer, Nuovo Cimento B 38 (1977) 410

45. L.R. Hanlon, E.R. Falardeau und J.E. Fischer, Solid State Commun. 24 (1977) 377

46. N.H. Hau, J. Blinowski, C. Rigaux, R. LeToulec, G. Furdin, A. Herold und R. Vangelisti, Synth. Metals 3 (1981) 99

47. P. Hawlak und K.R. Subbaswamy, Phys. Rev B 28 (1983) 4851

48. S.M. Heald und E.A. Stern, Phys. Rev. B 17 (1978) 4069

49. A.Herold, Bull. Soc. Chim. Fr. (1955) 999

50. A.Herold, in Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Hrsg.: F. Levy (Reidel, Dordrecht, 1979) S.321

51. N.A.W. Holzwath, S.G. Louie und S. Rabii, Phys. Rev. B 26 (1982) 5382

52. N.A.W. Holzwath, S.G. Louie und S. Rabii, Phys. Rev. B 28 (1983) 1013

53. N.A.W. Holzwarth, S. Rabii, und L.A. Girifalco, Phys. Rev. B 18 (1978) 5190

54. C. Horie, S.A. Solin, H. Miyazaki, S. Igarashi und S. Hatakeyomo, Phys. Rev. B 27 (1983) 3796

55. D.M. Hwang, Phys. Rev. B 18 (1978) 5190

56. G. Huber, K. Syassen und W.B. Holzapfel, Phys. Rev. B 15 (1977) 5123

57. T. Inoshita, K. Nakao und H. Kamimura, J. Phys. Soc. Jap. 43 (1977) 1237

58. Y. Iye, O. Takahashi, S. Tanuma, K.Tsuji und S. Minomura, Synth. Met. 3 (1981) 235, J. Phys. Soc. Jap. 51 (1982) 475

59. A. Jayaraman, Rev. Mod. Phys. 55 (1983) 65

60. L.G. Johnson und G. Dresselhaus, Phys. Rev. B 7 (1973) 2275

61. N. Kambe, G. Dresselhaus und M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 21 (1989) 3491

62. H. Kamimura, K. Ohno und T. Inoshita, Physica B 99 (1980) 401

63. C. Marinos, S. Plesko, J. Jonas, J. Conrad und D. Guerard, Solid State Commun. 47 (1983) 645

64. J.W. McClure, Phys. Rev. 108 (1957) 612

65. J.W. McClure, Phys. Rev. 119 (1960) 606

66. D.B. McWhan, J.D. Axe, H.J. Kim, H. Mertwoy, T. Koch und J.E. Fischer, in Proceedings of the 9-th AIRAPT Conference (Albany-N.Y., 1983)

67. J. Melin und A. Herold, Carbon 13 (1975) 357

68. W. Metz und D. Hohlwein, Carbon 13 (1975) 84

69. S.E. Millmann und G.Kirczenow, Solid State Commun. 44 (1982) 1217

70. A.W. Moore, in Chemistry and Physics of Carbon, Hrsg.: P.L. Walker und P.A. Thrower (Marcel Decker, New York,

1973) Vol.11, S. 69

71. I. Naiki und Y. Yamada, J. Phys. Soc. Jap. 51 (1982) 257

72. D.E. Nixon und G.S. Parry, J. Phys. D 1 (1968) 291

73. P. Oelhafen, P.Pfluger, E. Hauser und H.J. Güntherodt, Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 197

74. T. Ohno, K. Nakao und H. Kamimura, J. Phys. Soc. Jap. 47 (1979) 1125

75. T. Okamoto, private Mittteilung

76. G.S. Painter und D.E. Ellis, Phys. Rev. B 1 (1970) 4747

77. L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl. (Verlag Chemie, Weinheim/ Bergstraße, 1968)

78. P. Pfluger, P. Oelhafen, H.U. Künzi, R.Jeker, E. Hauser, K.P. Ackermann, M. Müller und H.J. Güntherodt, Physica B 99 (1980) 395

79. P. Pfluger, E. Schüpfer, R. Lapka und H.J.Güntherodt, in Extendet Abstract of the 15th Bienal Conference on Carbon Hrsg.: F.L. Vogel (Univ. of Pennsylvenia, Pennsylvenia, 1981) S. 70

80. P. Pfluger und H.J. Güntherodt, in Festkörperprobleme: Advances in Solid State Physics, Hrsg.: J. Treusch (Vieweg, Braunschweig, 1981) Vol. 21, S.271

81. H.R. Phillip, Phys. Rev. B 16 (1977) 2896

82. G.J. Piermarini, S. Block und J.D. Barnett, J. Appl. Phys. 44 (1973) 5377

83. G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett und R.A. Forman J. Appl. Phys. 46 (1975) 2774

84. M. Posternak, A. Baldereschi, A.J. Freeman, E. Wimmer und

M. Weinert, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 761

85. M.E. Preil und J.E. Fischer, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 1141

86. M. Prietsch, G. Wortmann, G. Kandle und R. Schlögel, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Reihe VI 19 (1984) 167 und private Mitteilung.

87. J.J. Ritsko, Phys. Rev. B 25 (1982) 6452

88. J.J. Ritsko und C.F. Brucker, Solid State Commun. 40 (1982) 889

89. J. Rossat-Mignod, A. Wiedemann, K.C. Woo, J.W. Milliken und J.E. Fischer, Solid State Commun. 44 (1982) 1339

90. W. Rüdorff und H. Schulze, Z. Anorg. Allg. Chem. 245 (1954) 156

91. S.A. Safran Und D.R. Haman, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 1410

92. S.A. Safran Und D.R. Haman, Phys. Rev. B 22 (1980) 606

93. L. Samuelson und I.P. Batra, J. Phys. C 13 (1980) 5105

94. T. Sasa Y. Takahashi und T. Mukaibo, Carbon 9 (1971) 407

95. R. Setton, in les Carbons, Hrsg.: A. Pacault (Masson, Paris,1964) S.643

96. J.C. Slowenski und P.R. Weiss, Phys. Rev. 109 (1958) 272

97. S.A. Solin, Adv. Chem. Phys. 49 (1982) 455

98. I.L. Spain, Chem. Phys. Carbon 8 (1973) 3

99. S. Strässler und L. Pietronero, in Festkörperprobleme: Advances in Solid State Physics, Hrsg.: J. Treusch (Vieweg, Braunschweig, 1981) Vol. 21, S.311

100. B. Sundquist und B. Lundberg, J. Phys. C 17 (1984) 133

101. K. Syassen und R. Sonnenschein, Rev. Sci. Instrum. 53 (1982) 644

102. K. Syassen, K. Takemura, H. Tups und A. Otto, in Physics of Solids under High Pressure Hrsg.: J.S. Schilling und R.N. Setton (North Holland, Amsterdam, New-York Oxford, 1981) S. 125

103. E.A. Taft und H.R. Phillip, Phys. Rev. 138 (1965) 197

104. R.C. Tatar und S. Rabii, Phys. Rev. B 25 (1982) 4126

105. J.M. Thomas, G.R. Millward, R.F. Schlögel und H.P. Böhm, Mat. Res. Bull. 15 (1980) 671

106. G.Timp, M.S. Dresselhaus, L.Salamanca-Riba, A.Erbil, L.W. Hobbs, G. Dresselhaus, P.C. Eklund Und Y. Iye, Phys. Rev. B 26 (1982) 2323

107. M. Tsukuda, K. Nakao, Y. Uemura und S. Nagai, J. Phys. Soc. Jap. 32 (1972) 54

108. R. Vangelisti und A. Herold, Carbon 14 (1976) 333

109. G. Volpilhac, L. Ducasse, F. Achard und J. Hoarav(?), Phys. Rev. B 23 (1981) 4236

110. M. Voss, G. Wortmann, F. Codler, R. Schlögel und G. Kaindel, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Reihe VI 19 (1984) 166 und private Mitteilung.

111. N. Wada, Phys. Rev. B 24 (1981) 1065

112. G.K. Wertheim, P.M.Th.M. van Attekum, H.J. Guggenheim und K.E. Clements, Solid Stae Commun. 33 (1980) 809

113 F. Wooten, Optical Properties of Solids, (Academic, London, 1972)

114. R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures (Interscience, New-

York, 1964)

115. H. Zabel, Y.M. Jan und S.C. Moss, Physica B 99 (1980) 453

116. M. Zanini, S. Basu und J.E. Fischer, Carbon 16 (1978) 211

117. M. Zanini und J.E. Fischer, Mater. Sci. Engng. 31 (1977) 169

D a n k

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalischen Institut III der Universität Düsseldorf durchgeführt. Bei dem Institutsleiter Prof. Dr. A. Otto möchte ich mich für die guten Arbeitsbedingungen, für die angenehme Arbeitsatmosphäre und für sein Interesse am Zustandekommen der Arbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. K. Syassen für die sehr intensive Betreuung der Arbeit. Von ihm ging auch die Themenstellung und die Beschaffung der Mittel bei der Stiftung Volkswagenwerk aus.

Herrn M. Faubel danke ich für seine technischen Hilfestellungen und für die sehr sorgfältige Ausführung der mechanischen Arbeiten.

Ohne die anderen Mitarbeiter des Instituts namentlich zu erwähnen, möchte ich mich bei ihnen für die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bedanken. Ihr freundschaftliches Verhalten war mir immer eine große Hilfe.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meiner Ehefrau Dagmar und bei Mäxchen dafür entschuldigen, daß insbesondere in der Schlußphase der Arbeit zu wenig Zeit für sie überblieb.